

А.В. Ильин, Р.Р. Давлетшин, А.И. Курамшин

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
НЕФТЬ И ЕЕ ПЕРЕРАБОТКА**

Учебное пособие

Казань 2018

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Химический институт им. А.М. Бутлерова

А.В. Ильин, Р.Р. Давлетшин, А.И. Курамшин

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

НЕФТЬ И ЕЕ ПЕРЕРАБОТКА

Учебное пособие

Казань 2018

УДК 665.61

Печатается по решению учебно-методической комиссии

Химического института им. А.М. Бутлерова КФУ

Протокол №11 от 22 июня 2018 г.

Научный редактор

д.х.н. профессор В.И. Галкин

Рецензенты

д.х.н. профессор КФУ Стойков И.И.

к.х.н. доцент КНИТУ Богданов А.В.

А.В. Ильин, Р.Р. Давлетшин, А.И. Курамшин **Химическая технология нефти и ее переработка**: учебное пособие. – Казань: Казанский университет, 2018. – 80 с.

В настоящем пособии приведены сведения о ресурсах, теориях происхождения, добыче и прогнозах использования нефти. Рассмотрены основные методы добычи нефти, подготовки нефти к переработке, а также общая схема переработки нефти. Отдельно рассмотрены химические процессы, протекающие при термическом и каталитическом крекинге, риформинге, гидрокрекинге, гидроочистке, алкилировании и производстве топлив. Кратко изложены методы получения, улучшения и исследования характеристик моторных топлив и смазочных масел.

Пособие предназначено для студентов III и IV курса Химического института им. А. М. Бутлерова для подготовки к занятиям по курсу «Химическая технология».

Содержание

1. Нефть, ее происхождение и состав	5
1.1 Физико-химические свойства нефти	5
1.2 Теории происхождения нефти.....	7
2. Извлечение и общая схема переработки нефти	11
2.1 Извлечение нефти из недр	11
2.2 Переработка извлеченной нефти.....	17
3. Первичная переработка нефти.....	25
3.1 Атмосферная и атмосферно-вакуумная перегонка	25
4. Вторичные процессы переработки нефти	28
4.1 Термические процессы.....	28
4.1.1 Термохимические превращения углеводородов	30
4.2 Каталитические процессы. Каталитический крекинг.	34
4.3 Каталитические процессы. Каталитический риформинг.	44
4.4 Каталитические процессы. Гидрокрекинг нефтяного сырья	47
4.5 Каталитические процессы. Гидроочистка.....	52
4.6 Каталитические процессы. Алкилирование.....	54
5. Моторные топлива	58
5.1 Автомобильные и авиационные топлива	58
5.2 Альтернативные моторные топлива.	63
5.3 Дизельные топлива	65
6. Нефтяные масла	70
7. Синтетические смазочные масла.....	73
Глоссарий. Термины и определения применяемые в литературе по нефтедобычи и нефтепереработке.	75

1. Нефть, ее происхождение и состав

НЕФТЬ (от тур. *neft*, от персидского «нефт»; восходит к аккадскому «напатум» – вспыхивать, воспламенить), горючее полезное ископаемое; маслянистая жидкость со специфическим запахом, состоящая из углеводородов и неуглеводородных компонентов, распространённая в осадочной оболочке Земли.

1.1 Физико-химические свойства нефти

Нефть представляет собой вязкую, маслянистую жидкость с характерным запахом. Цвет ее зависит от растворенных в ней смол: темно-бурая, бурозеленоватая, а иногда светлая, почти бесцветная. На свету нефть слегка флуоресцирует. Под действием ультрафиолетового света нефть светится голубым или желто-бурым светом, это используют при поиске нефти.

Плотность нефти зависит от месторождений и колеблется от 0,77 до 0,98 г/см³ (легкая < 0.85, средняя 0.85 – 0.90, тяжелая > 0.90). Более 80% доказанных мировых запасов нефти относится к тяжелому типу нефтей, характеризующихся высокой плотностью и большим содержанием асфальтенов, металлов (ванадий, никель) и серы.

Кинематическая вязкость большинства нефтей редко превышает 40 – 60 мм²/с при 20°С, что зависит от содержания в ней асфальтосмолистых веществ.

В воде нефть не растворяется, образуя на водной поверхности растекающиеся пятна, а при интенсивном перемешивании образует стойкие, медленно расслаивающиеся эмульсии.

Химический состав нефти различных месторождений колеблется в широких пределах, и говорить о её среднем составе можно только условно. Элементный состав нефти: (%): С 82–86; Н 12–14; S 0.01–6 (редко до 8); О 0.005–0.35 (редко до 1.21); N 0.001–1.8. Кроме того, нефть содержит около 50 элементов периодической системы, максимальные концентрации которых не

превышают сотых долей процента. Среди таких микроэлементов преобладают ванадий, никель. Встречаются нефти обогащённые ураном.

Нефть это природный углеводородный раствор, в котором растворителем являются жидкие углеводороды, растворёнными веществами – твёрдые углеводороды (высокомолекулярные парафины, полициклические нафтены, некоторые арены), неуглеводородные соединения (азотистые, сернистые, кислородсодержащие, а также комплексные гетероатомные – смолы, асфальтены), газы. Углеводородный состав представлен в основном предельными углеводородами. Содержание (по объёму) алканов (метановые, или парафиновые углеводороды) доходит до 70% (при этом твёрдых парафинов в основном до 10%, иногда до 35%), циклоалканов (нафтенов) – 25–79%, аренов (ароматических) – в основном 10–25% (до 37% в малопарафиновых нефтях, до 65% в высокосернистых нефтях). Кроме насыщенных, в нефти обнаружено до 15% ненасыщенных углеводородов (алкенов или олефинов), ранее считалось, что они образуются только в процессе переработки (при каталитическом термолизе и пиролизе), а в природной нефти их нет. Из неуглеводородных соединений преобладают серо-, азот- и кислородсодержащие. Сернистые соединения – сероводород, меркаптаны (содержание их обычно невелико, но иногда составляет до 75% сернистых соединений), сульфиды, дисульфиды, тиофены, а также полициклические сернистые соединения разнообразной структуры; кроме того, в нефти присутствует элементная сера (до 0.1%). По содержанию серы выделяют малосернистые (до 0.5%), сернистые (0.5–2%), высокосернистые (свыше 2%) нефти. Среди азотсодержащих соединений – в основном гомологи пиридина, гидропиридина и гидрохинолина. Свыше 90% находящегося в нефти кислорода связано с комплексными гетеросоединениями – смолами (вязкие вещества, содержащие кислород, азот, серу) и асфальтенами, остальные с кислородными соединениями – нефтяными кислотами, фенолами, кетонами и различными эфирами. По содержанию асфальтеново-смолистых веществ выделяются нефти: малосмолистые (до 10%), смолистые (10–20%) и высокосмолистые (свыше 20%). В состав нефти входят газы, растворённые в

ней (от 30 до 300 м³/т), вода (до 10%) и минеральные вещества (содержание их обычно не превышает десятых долей процента).

Важным показателем качества нефти является состав фракций, которые получают в процессе перегонки при постепенно повышающейся температуре: бензин, керосин, масла, мазут и др.

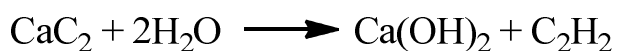
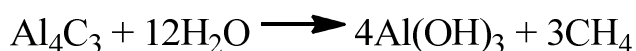
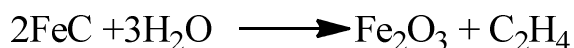
1.2 Гипотезы происхождения нефти

Происхождение нефти и формирование ее залежей является в течение многих лет одной из наиболее сложных проблем современной науки. Кроме чисто познавательного аспекта эта проблема имеет большое практическое значение, так как позволяет сознательно подходить к задачам поиска и разведки нефтяных месторождений и оценке промышленных и прогнозных ее запасов.

Рассмотрим три основных гипотезы образования нефти на нашей планете.

Гипотеза абиогенного происхождения нефти (карбидная гипотеза).

Впервые ее высказал Д. И. Менделеев (1877 г.), который полагал, что нефть образовалась из карбидов металлов и паров воды в условиях глубинных процессов, происходящих в земной коре при воздействии высокого давления и температуры.



В результате образовывались метан, этилен, ацетилен, которые под действием природной радиации полимеризовались в высшие углеводороды нефти. Эта теория была основана на огромном фактическом материале, а потому немедленно стала популярной. Судя по предъявленным доказательствам, все на тот момент открытые месторождения сконцентрировались на краях горно-складчатых образований, они вытянуты в длину и расположены вблизи зон крупных разломов. По Менделееву, через разломы вглубь Земли попадает вода и вступает в реакцию с карбидами

металлов, таким образом, способствуя возникновению нефти, которая затем поднимается и образует залежи. Судя по его гипотезе, процесс этот происходит всегда, а не только в далёкие геологические периоды.

Однако в дальнейшем карбидная теория подверглась довольно острой критике. В то время не было еще известно, что поверхностные нефтепроявления сопровождают лишь очень небольшую часть залежей нефти. Д.И. Менделеев принял эту связь за всеобщую. Однако нефть прекрасно образовалась и там, где вообще нет никаких разломов, проводящих воду к жидким карбидам.

Гипотеза абиогенного происхождения нефти (космическая гипотеза).

Также абиогенную, но иную – космическую теорию происхождения нефти – выдвинул в 1892 году русский геолог Н. Соколов. Он считал, что углеводороды изначально существовали в первозданном веществе Земли или образовались на ранних высокотемпературных стадиях ее формирования. С охлаждением Земли нефть поглощалась и растворялась в жидкой расплавленной магме. Впоследствии, когда возникла земная кора, из магмы выделялись углеводороды, которые по трещинам в земной коре поднимались в верхние части, сгущались и там образовали скопления. В доказательство своей теории Соколов приводил факты обнаружения углеводородов в метеоритах.

Основной недостаток гипотезы заключается в том, что она не может объяснить ни географическое, ни геологическое распределение запасов нефти и газа, а также восполнение их в современном мире.

Гипотеза биогенного происхождения нефти (органическая гипотеза).

На данный момент эта гипотеза является наиболее распространенной. В начале XX века Н.Д. Зелинский внес существенный вклад в решение проблемы происхождения нефти. Показал, что некоторые соединения углерода, входящие в состав животных и растений, при невысокой температуре и соответствующих условиях могут образовывать продукты, сходные с нефтью по химическому составу и физическим свойствам. Чуть позднее И.М. Губкин обобщил результаты исследований природы нефти и пришел к заключению: процесс ее

образования непрерывен; наиболее благоприятны для образования нефти неустойчивые в прошлом участки земной коры на границах областей опускания и поднятия.

Согласно биогенной теории, нефть образовалась из останков растений и животных, накопившихся в осадочных породах морей и океанов (сапропель). По классической биогенной гипотезе начальной стадией процесса образования нефти являлось разложение останков низших животных и растений (планктон и бентос) под воздействием кислорода и бактерий с образованием газов и других продуктов на глубине 100 – 200 м. Газы, образовавшиеся в результате разложения останков (H_2O , H_2S , CO_2 , N_2 , CH_4 , NH_3), рассеивались в атмосфере, растворялись в воде и поглощались естественными адсорбентами. Белки, жиры, углеводы, липиды расщеплялись с образованием более простых кислот и спиртов. Оставшаяся часть исходного органического материала, наиболее устойчивая к окислительным процессам и бактериальному воздействию, оставалась в осадочных породах и постепенно опускалась в их толщу и в результате тектонических процессов оказывалась в глубоких недрах земли в нескольких километрах от поверхности (1.5–3.5 км), где температура составляет 60 – 170°C. Попав в восстановительную среду под давлением до 30 МПа и при температуре 150–200°C, в присутствии естественных катализаторов эти продукты в течение многих миллионов лет превращались в нефть – сложную смесь различных углеводородов и других органических соединений.

Самым сложным в этой гипотезе было объяснение миграции нефти. Среднее содержание органического вещества в глинистых породах составляет 1.5–2%, которое находится в сорбированном состоянии. Чтобы вымыть органическое вещество из породы, должен быть либо газ-носитель (попутный), либо вода. Из первичных месторождений нефть постепенно по трещинам, песчаным и пористым породам перемещалась (мигрировала) и скапливалась на различных глубинах в пустотах земной коры, образуя вторичные месторождения, т.е. зоны заполнения, откуда она и добывается в настоящее время.

Основные доказательства биогенной гипотезы:

1. Территориальное совпадение нефтяных месторождений и зон осадочных пород. Например, обилие нефтяных месторождений в зоне шельфа морей и океанов, прибрежных зон, зон, где в отдаленные геологические периоды было морское дно.

2. В составе нефти обнаружены элементы биогенного происхождения, входящие в состав белков, жиров (азот, сера, кислород), а также оптически активные вещества биогенного происхождения.

3. Углеводороды нефти имеют преимущественно нормальное строение молекул, как и углеводороды биогенного происхождения. В случае образования углеводородов в результате каталитической полимеризации, как следует из первой и второй гипотез, они имели бы преимущественно разветвленное строение.

Однако в последние годы обнаружены большие скопления нефти, не связанные с осадочными породами. Это позволило предположить в качестве варианта биогенной гипотезы, что возможны процессы образования нефти из органического материала, попавшего в глубокие недра земли не путем постепенного осаднения, а в результате геологических процессов, характерных для ранних периодов формирования земной поверхности.

К настоящему времени эта проблема в основном из области догадок и гипотез переведена в научно аргументированную и разработанную теорию органического происхождения нефти. Наиболее распространенное мнение, что нефть органического происхождения, как и уголь. Уголь образовывался в пресноводных водоемах, а нефть в теплых водах на дне доисторических морей. Образование этих осадочных пород происходило 600–30 млн. лет назад. Однако и сейчас среди геологов и химиков имеются сторонники различных вариантов гипотезы неорганического происхождения нефти.

2. Извлечение и общая схема переработки нефти

В общем случае переработка нефти на нефтепродукты включает ее подготовку и процессы первичной и вторичной переработки. Для понимания сути дальнейших процессов переработки нефти первоначально, кратко рассмотрим способы ее извлечения из недр.

2.1 Извлечение нефти из недр

Нефть может извлекаться на поверхность под действием различных сил, проявление доминирующей формы пластовой энергии, под действием которой нефть движется к забоям добывающих скважин, называют режимом разработки. Режимы бывают естественными, когда преобладающими видами энергии являются:

- а) энергия напора краевых или подошвенных вод (водонапорный режим);
- б) энергия расширения первичной газовой шапки в подгазовых залежах (газонапорный или газовый режим);
- в) режим растворенного газа (энергия выделяющегося из нефти растворенного газа);
- г) энергия положения нефти в крутопадающих пластах (гравитационный режим).

При искусственных режимах преобладающим видом энергии является энергия закачиваемых с поверхности земли в пласт вытесняющих – воды (жесткий водонапорный режим) или газа – и других агентов.

При разработке залежей нефти в них проявляются одновременно различные движущие силы, т.е. различные режимы, но с преобладанием (доминированием) одного из них.

2.1.1 Стадии разработки залежей нефти

При разработке нефтяного месторождения (залежи) выделяют несколько временных стадий.

Первая стадия – освоение эксплуатационного объекта – характеризуется ростом текущей добычи нефти до максимального уровня, незначительной обводненностью добываемой продукции. Продолжительность стадии – до 4–5 лет. Коэффициент извлечения нефти на первой стадии может достигать 10%.

Вторая стадия соответствует наиболее высокому текущему уровню добычи нефти, сохраняющемуся в течение некоторого времени (до 5–7 лет). Обводненность продукции увеличивается с темпом от 2–3 до 5–7% в год. Основная часть фонтанирующих скважин переводится на механизированную эксплуатацию. Ряд добывающих скважин переводится под нагнетание воды, начинается освоение системы поддержания пластового давления. Коэффициент извлечения нефти достигает 10–35%.

Начало **третьей** стадии соответствует существенному росту темпа снижения текущей добычи нефти при росте обводненности продукции скважин, достигающей к концу стадии 75–85%. Практически все скважины эксплуатируются механизированным способом. Продолжительность стадии достигает 10–15 лет и более, коэффициент нефтеизвлечения увеличивается до 10–20% при высоковязкой и 40–50% – при маловязкой нефти.

Четвертая (завершающая) стадия характеризуется медленным темпом снижения текущих отборов нефти (темп отбора около 1% в год от начальных извлекаемых запасов), высокой обводненностью (более 80%) и медленным ростом ее во времени; продолжительность стадии относительно велика и сопоставима с продолжительностью первых трех стадий, достигая 20 и более лет; отключение добывающих скважин происходит при 98–99%-ной обводненности.

2.1.2 Характеристики вытеснения нефти, их сущность и практическое значение

Характеристиками вытеснения нефти называют построенные по фактическим данным графические зависимости накопленной добычи нефти от накопленных или текущих значений добычи жидкости или воды.

Увеличение нефтеотдачи хотя бы на 10% может привести к значительным приростам добычи нефти и улучшению экономических показателей. Одним из способов увеличения коэффициента нефтеотдачи является применение методов увеличения нефтеотдачи (МУН).

Опыт внедрения МУН показывает, что их эффективность в значительной степени зависит от правильного выбора метода для конкретных условий месторождения. Выделяют три основных группы факторов:

- геолого-физические (вязкость нефти и минерализация пластовой воды, проницаемость и глубина залегания пласта, его толщина и т.п.);
- технологические (закачиваемый агент, его концентрация, расстояние между скважинами и т.п.);
- технические (обеспечение техникой, оборудованием наличие и расположение источников сырья (агента) и т.д.).

Классически методы увеличения нефтеотдачи разделены на четыре большие группы:

- *физико-химические* (закачка водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ), загустителей полиакриламида (ПАА), щелочей, кислот и др. агентов);
- *методы смешивающегося вытеснения* (закачка в пласт двуокиси углерода (CO₂) или карбонизированной воды, углеводородного или дымовых газов, водогазовой смеси, применение мицеллярных растворов и др.);
- *тепловые методы* (закачка горячей воды, закачка пара, внутрипластовое горение);
- *гидродинамические методы* (гидравлический разрыв пласта (ГРП), повышение давления нагнетания и др.)

2.1.3 Физико-химические методы повышения нефтеотдачи

Закачка водных растворов поверхностно-активных веществ. Водные растворы ПАВ, закачиваемые в пласт, оказывают многостороннее воздействие на физико-химические свойства пластовых систем. Они даже при небольшой

концентрации способствуют значительному снижению поверхностного натяжения воды на границе с нефтью и твердой поверхностью, в результате этого нефть более полно вытесняется из пористой среды.

ПАВ влияют на смачиваемость поверхности пор пластовыми жидкостями: уменьшение угла смачиваемости, интенсивность капиллярного впитывания воды в нефтенасыщенную породу. В результате происходит отмывание прилипающих к породе капель нефти.

В результате закачки раствора ожидается увеличение нефтеотдачи по последним исследованиям на 5–10%.

Закачка водных растворов полимеров. Сущность метода полимерного заводнения ПАА заключается в выравнивании подвижностей нефти и вытесняющего агента для увеличения охвата пласта воздействием. Нагнетание растворов полимеров в продуктивные пласты изменяет гидродинамические характеристики объекта разработки. Механизм действия полимерных растворов проявляется в снижении подвижности воды. Адсорбция полимера в пористой среде способствует повышению эффективности метода.

Вязкость воды может быть повышена за счет добавления в нее водорастворимых полимеров. Благоприятный результат получен при использовании в качестве загустителя гидролизованного ПАА.

Метод полимерного заводнения не рекомендуется применять в пластах, содержащих глинистый материал, так как в присутствии глины происходит взаимная коагуляция двух различных коллоидных систем.

Применение щелочных агентов. Применение щелочного заводнения основано на взаимодействии щелочи с пластовыми жидкостями и породой. Основными факторами повышения нефтеотдачи при этом считаются следующие: снижение межфазного натяжения на границе нефти и раствора щелочи, образование эмульсии, вязкость которой выше, чем обычной воды, изменение смачиваемости поверхности породколлекторов, растворение прочных граничных пленок. Механизм повышения нефтеотдачи главным образом основан на реакции нейтрализации кислотных компонентов нефти с

образованием поверхностно-активных веществ. В ряде случаев происходит активизация (резкое усиление поверхностно-активных свойств) некоторых естественных поверхностно-активных компонентов нефти под воздействием растворов сильных щелочей. К числу таких компонентов относятся смолы, асфальтены и другие высокомолекулярные вещества.

Заводнение с применением кислот. Применение серной кислоты. В основе применения концентрированной серной кислоты (H_2SO_4) для повышения нефтеотдачи пластов лежит комплексное воздействие этого реагента, как на минералы скелета пласта, так и на содержащиеся в нем нефть и воду. Химическое взаимодействие серной кислоты с ароматическими углеводородами нефтей приводит к образованию сульфокислот в количестве 5–7% от массы нефти, которые являются анионами ПАВ и способствуют улучшению извлечения нефти из пор пласта.

Для повышения нефтеотдачи пластов применяется не только серная концентрированная кислота, но и алкилированная – отходы нефтеперерабатывающих заводов после процесса алкилирования – хлорсульфоновая, фторсульфоновая, оксидные и другие кислоты.

2.1.4 Смешивающееся вытеснение

Закачка углекислоты и углеводородного газа. Углекислый газ для повышения нефтеотдачи может быть использован по трем технологиям. По первой углекислый газ закачивается в пласт в сжиженном состоянии или в виде карбонизированной воды концентрацией 4–5%.

Повышение нефтеотдачи при вытеснении нефти углекислотой объясняется рядом факторов. Происходит взаимное растворение углекислоты в нефти и углеводородов в жидком CO_2 , что сопровождается уменьшением вязкости нефти, возрастанием ее объема, снижением поверхностного натяжения на границе с водой, увеличением вязкости воды, уменьшается набухаемость глин. Образование угольной кислоты способствует

возникновению ряда положительных факторов, таких как растворение карбонатов, повышение температуры.

Противопоказаниями к применению метода являются высокая минерализация пластовой воды, особенно наличие солей кальция.

Закачка углеводородного газа. Применительно к различным пластовым системам были разработаны и опробованы следующие технологические схемы повышения нефтеотдачи: закачка газа высокого давления; вытеснение нефти обогащенным газом; вытеснение нефти оторочкой из углеводородных жидкостей с последующим продвижением ее закачиваемым сухим газом.

Режим газа высокого давления пригоден для глубокозалегающих залежей нефти (свыше 1500 м).

Механизм действия при закачке углеводородного газа близок к действию при закачке углекислого газа.

Мицеллярное заводнение. Более совершенными по сравнению с растворами ПАВ и другими применяемыми при заводнении реагентами следует считать мицеллярные растворы (микроэмульсии), так как при заводнении ими продуктивных пластов используется преимущество смешивающегося вытеснения. При этом граница раздела между закачиваемыми и пластовыми жидкостями отсутствует, поскольку мицеллярные растворы смешиваются без фазового разделения и с водой, и с нефтью.

Особенностью мицеллярного заводнения является то, что для конкретных геолого-физических условий по вязкости нефти и другим параметрам в лабораторных условиях подбирается определенная композиция нескольких реагентов, последовательность их закачки, ее величина и концентрации.

Применяемый мицеллярный раствор для повышения нефтеотдачи пластов состоит из следующих основных компонентов: нефтерастворимого ПАВ, содетергента, углеводородного растворителя, солей.

Содетергент оказывает такое же действие, как и ПАВ. Наиболее распространенные содетергенты – низшие спирты. В качестве углеводородного растворителя применяют керосин, газоконденсат, легкие фракции нефти и т.п.

Любой мицеллярный раствор может быть эффективен в довольно узком диапазоне минерализации вблизи оптимального значения.

2.1.5 Тепловые методы

Закачка горячей воды и пара. Увеличение нефтеотдачи пластов при нагнетании воды достигается за счет снижения вязкости нефти, теплового расширения нефти и скелета пласта.

В случае нагнетания пара к указанным факторам добавляется еще эффект дистилляции, который заключается в испарении части пластовой нефти под воздействием пара и переносе ее по пласту в парообразном виде.

Внутрипластовое горение. Выделяют три вида пластового горения. *Сухое* горение, когда на 1000 м³ воздуха закачивается 1–3 м³ воды. *Влажное*, когда на 1000 м³ воздуха закачивается от 3 до 5 м³ воды. *Сверхвлажное*, когда на 1000 м³ воздуха закачивается более 5 м³ воды.

Для создания очага горения применяют различные глубинные нагреватели, обычно электрические или газовые. После нагрева призабойной зоны в скважину подается окислительный агент (воздух) для воспламенения нефти. Тепловые методы применяются главным образом на месторождениях с высоковязкими нефтями.

Основным ограничивающим фактором применения тепловых методов является глубина залегания пласта, которая должна быть не более 1000–1200 м. При внутрипластовом горении основную ограничивающую роль играют максимальное давление компрессоров при такой глубине и их производительность, которая с удалением очага от призабойной зоны должна постоянно увеличиваться.

Прирост нефтеотдачи от тепловых методов от 10 до 50%.

2.2 Переработка извлеченной нефти

Подготовка нефти к переработке Подготовка извлеченной из недр нефти ставит целью удаление из нее механических примесей, растворенных

солей и воды и стабилизацию по составу. Эти операции проводят как непосредственно на нефтяных промыслах, так и на нефтеперерабатывающих заводах.

Первичная переработка нефти основана на различии физико-химических свойств компонентов нефти: температуры кипения, кристаллизации растворимости и заключается в ее разделении на отдельные фракции дистилляты, каждая из которых представляет смесь углеводородов. Первичная переработка является физическим процессом и не затрагивает химической природы и строения содержащихся в нефти соединений. Важнейшим из первичных процессов является прямая гонка нефти.

Вторичная нефтепереработка (вторичные процессы) представляет собой разнообразные процессы переработки нефтепродуктов, полученных методом прямой гонки. Эти процессы сопровождаются деструктивными превращениями содержащихся в нефтепродуктах углеводородов и изменением их природы, то есть являются химическими процессами.

Вторичные процессы нефтепереработки весьма многообразны. Они подразделяются:

а) по назначению на:

— процессы, проводимые с целью повышения выхода легкокипящих фракций за счет высококипящих (крекинг);

— процессы, проводимые с целью изменения углеводородного состава сырья (риформинг);

— процессы синтеза индивидуальных углеводородов (алкилирование);

— процессы удаления из нефтепродуктов примесей (гидроочистка);

б) по условиям протекания на:

— термические процессы, протекающие под воздействием высоких температур и давлений;

— каталитические процессы, протекающие под воздействием высоких температур в присутствии катализаторов;

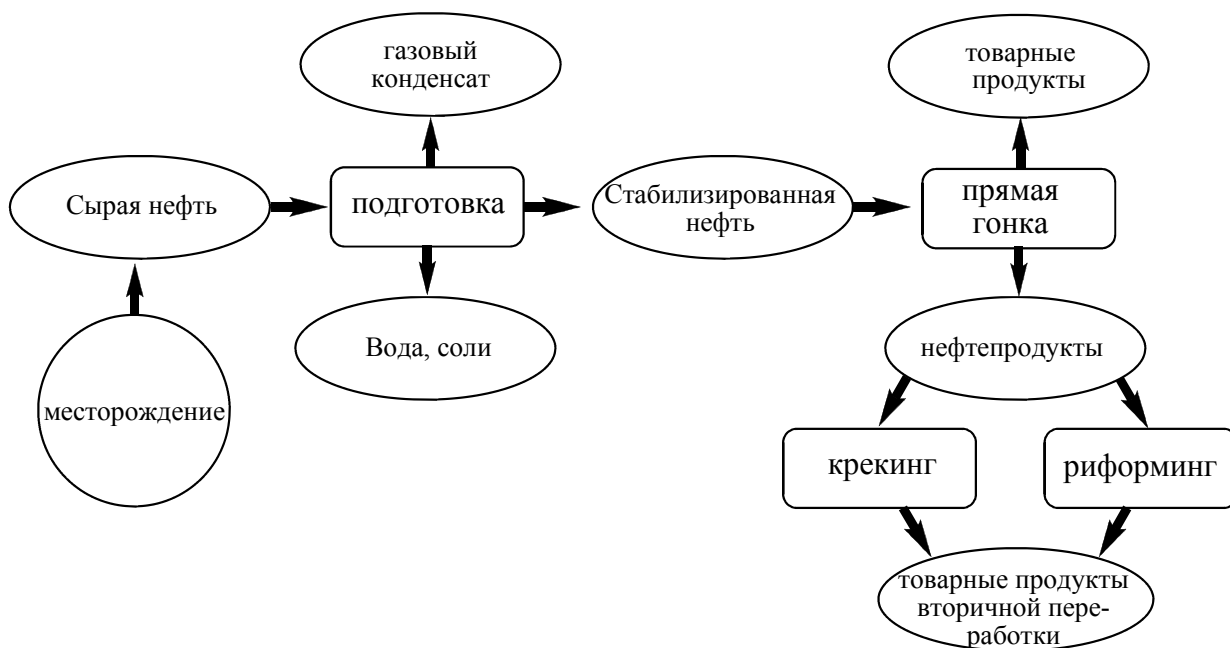
в) по состоянию перерабатываемого сырья на:

—процессы в жидкой фазе;

—процессы в паровой фазе.

Важнейшими из вторичных процессов является термический и каталитический крекинг, риформинг, алкилирование, коксование и гидроочистка нефтепродуктов.

Ниже приведена общая схема переработки нефти и нефтепродуктов.



Стабилизация нефти. Значительное количество растворенных в нефти легких углеводородов $C_1—C_4$ затрудняет процесс транспортировки нефти. Чтобы избежать потери газа и вместе с ним легких бензиновых фракций и предотвратить загрязнение атмосферы, эти продукты должны быть извлечены из нефти до ее переработки. Подобный процесс выделения легких углеводородов из нефти в виде попутного газа называется стабилизацией нефти. В зависимости от условий стабилизацию нефти осуществляют методом сепарации непосредственно в районе ее добычи на замерных установках, дожимных станциях и установках подготовки нефти или на газоперерабатывающих заводах.

Сырая нефть содержит соли, вызывающие сильную коррозию технологического оборудования. Для их удаления нефть, поступающая из

сырьевых емкостей, смешивается с водой, в которой соли растворяются, и поступает на ЭЛОУ – *электрообессоливающую установку*. Процесс обессоливания осуществляется в *электродегидраторах* - цилиндрических аппаратах со смонтированными внутри электродами. Под воздействием тока высокого напряжения (25 кВ и более), смесь воды и нефти (эмульсия) разрушается, вода собирается внизу аппарата и откачивается. Для более эффективного разрушения эмульсии в сырьё вводятся специальные вещества - *деэмульгаторы*. Температура процесса – 100–120°С.

Эмульсии в нефти могут иметь различное происхождение, эмульсии естественного происхождения – образовавшиеся в процессе добычи нефти, искусственные эмульсии – полученные при многократной промывки нефти водой с целью удаления солей.

Самым важным показателем для нефтяных эмульсий является их устойчивость (стабильность), т.е. способность в течение определенного времени не разрушаться и не разделяться на нефть и воду.

Устойчивость эмульсии определяется временем ее существования и выражается очень простой формулой:

$$\tau = H/v,$$

где **H** – высота столба эмульсии, см; **v** – средняя линейная скорость расслоения эмульсии, см/с.

Различают также агрегативную и кинетическую устойчивость. Первая характеризует способность глобул к укрупнению, а вторая — расслоение эмульсии на нефть и воду.

На устойчивость нефтяных эмульсий большое влияние оказывают:

- *Дисперсность системы*. Чем выше дисперсность эмульсии, тем она устойчивее при всех прочих равных условиях.

- *Физико-химические свойства эмульгаторов, образующих на поверхности раздела фаз адсорбционные защитные оболочки*. На устойчивость эмульсий большое влияние оказывают стабилизирующие вещества,

называемые эмульгаторами образующие на поверхности капель адсорбционные защитные оболочки ("брони"), которые препятствуют слиянию этих капель.

- *Наличие на глобулах дисперсной фазы двойного электрического заряда.* Образующийся двойной электрический слой защищает частицы эмульсии от слипания подобно адсорбционным оболочкам. Водная фаза нефтяной эмульсии – это хороший электролит. На границе раздела фаз (нефти и воды) ионы адсорбируются. На адсорбции ионов существенным образом сказывается природа адсорбента, т.е. веществ, растворенных в воде и нефти, которые называются естественными ПАВ. Ионы, способные поляризоваться, адсорбируются только на поверхностях, состоящих из полярных молекул. Микроучастки поверхности капельки полярной воды, несущие определенный заряд, адсорбируют противоположно заряженные ионы. При этом ионы электролита, имеющие противоположный знак, не адсорбируются, но под действием сил электростатического притяжения остаются вблизи адсорбционных ионов, образуя с ними на поверхности адсорбента двойной электрический слой. Частицы, имеющие на своей поверхности одинаковые заряды, взаимно отталкиваются.

- *Температура смешивающихся жидкостей.* При повышении температуры устойчивость эмульсии понижается, так как механическая прочность адсорбционных оболочек, особенно содержащих парафин и церезин, снижается до нуля, в результате капли сливаются, и эмульсия разрушается; при понижении же температуры таких эмульсий механическая прочность адсорбционных оболочек повышается, что влечет за собой и соответствующее повышение стойкости эмульсий.

- *Величина рН эмульгированной пластовой воды.* С увеличением величины рН снижаются реологические свойства поверхностных слоев на границе нефть-вода, что влечет расслоение эмульсии. Увеличение рН обычно достигается введением в эмульсию щелочи, способствующей снижению механической прочности бронированных оболочек и, как следствие, разложению эмульсии на нефть и воду.

Деэмульгаторы и их роль в разрушении нефтяных эмульсий

Деэмульгаторы должны обладать большей активностью, чем эмульгаторы. Пленка, образуемая деэмульгатором, менее прочна. По мере накопления деэмульгатора на поверхности капелек воды между последними возникают силы взаимного притяжения. В результате этого мелкие диспергированные капельки воды образуют большие капли (хлопья), в которых пленки вокруг глобул воды обычно сохраняются. Процесс образования больших хлопьев из мелкодиспергированных капелек воды в результате воздействия деэмульгатора называется флокуляцией. В процессе флокуляции поверхностная пленка глобул воды становится достаточно ослабленной, происходит ее разрушение и слияние глобул воды. Процесс слияния капелек воды называется коалесценцией. Хорошие деэмульгаторы должны обеспечивать не только сближение диспергированных капелек воды в эмульсии, но также и разрушать окружающие их пленки и способствовать коалесценции.

В большинстве нефтей присутствуют механические примеси (сульфид железа, ил, частицы глины и т.д.), частички которых собираются на поверхности раздела и способствуют упрочнению пленки, обволакивающей глобулы воды. Часто эти механические примеси являются основными веществами, составляющими материал пленки, и удаление их вместе с водой также является важной задачей при обезвоживании нефти. Деэмульгаторы обволакивают частицы механических примесей тонкой пленкой, хорошо смачиваемой водой, и такие частицы выделяются из нефти и удаляются вместе с водой.

Таким образом, реагенты, применяемые в качестве деэмульгаторов для разрушения нефтяных эмульсий, должны обладать следующими свойствами:

- способностью проникать на поверхность раздела фаз нефть – вода;
- вызывать флокуляцию и коалесценцию глобул воды;
- хорошо смачивать поверхность механических примесей.

Такими универсальными свойствами обладает ограниченное число деэмульгаторов. Для разрушения нефтяных эмульсий предложено множество реагентов, которые имеют те или иные необходимые свойства.

Деэмульгаторы обычно подразделяются на две группы: ионогенные (образующие ионы в водных растворах) и неионогенные.

Ионогенные, в свою очередь, могут быть подразделены на анионактивные и катионактивные в зависимости от того, какие поверхностно-активные группы они содержат – анионы или катионы.

На месторождениях и нефтеперерабатывающих заводах из ионогенных деэмульгаторов для обезвоживания и обессоливания нефтей в течение длительного времени применялся нейтрализованный черный контакт (НЧК). Однако, он имеет ряд недостатков: низкое содержание поверхностно-активного вещества (в лучших сортах около 40–60% солей сульфокислот), что приводит к дорогостоящим перевозкам балласта; высокий удельный расход (0.5–3 кг/т, иногда и более); при взаимодействии НЧК с пластовой водой могут образоваться твердые осадки (гипс, гидрат окиси железа и др.), очистка от которых аппаратов и трубопроводов связана со значительными затратами. Ионогенные деэмульгаторы способствуют также образованию эмульсий типа нефть в воде, что приводит к значительному содержанию нефти в дренажной воде. В связи с этим в настоящее время малоэффективные деэмульгаторы: НЧК и НКГ (нейтрализованный кислый гудрон) для деэмульгации нефти не применяются.

Катионактивные деэмульгаторы не нашли достаточного применения из-за их низкой активности.

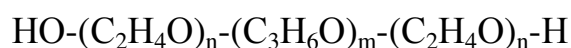
Наибольшее распространение в настоящее время получили неионогенные деэмульгаторы, т.е. такие, которые в водных растворах не диссоциируют на ионы. Обычно деэмульгаторы этого типа получают присоединением окиси этилена или окиси пропилена к органическим веществам с подвижным атомом водорода. Исходным сырьем для такого синтеза могут служить органические кислоты, спирты, фенолы и др., а также окись этилена и окись пропилена.

Изменяя число присоединяемых молекул окиси этилена или пропилена, т.е. длину полиоксиэтиленовой или полиоксипропиленовой цепи, можно регулировать деэмульгирующую способность неионогенных деэмульгаторов. При удлинении оксиэтиленовой или оксипропиленовой цепи растворимость поверхностно активного вещества в воде повышается за счет увеличения гидрофильной (водорастворимой) части молекулы. Неионогенные ПАВ в настоящее время находят самое широкое применение в процессах обезвоживания и обессоливания нефти в силу целого ряда преимуществ по сравнению с ионогенными ПАВ.

Их расход исчисляется граммами - от 5–10 до 50–60 г на 1 т нефти. Это значительно снижает стоимость транспортировки деэмульгатора и общую стоимость процессов обезвоживания и обессоливания. Неионогенные ПАВ не реагируют с солями, содержащимися в пластовой воде, и не вызывают образования осадков. При использовании неионогенных ПАВ содержание нефти в дренажной воде значительно ниже, так как эти ПАВ не способствуют образованию эмульсии типа нефть в воде. Преимущества неионогенных ПАВ перед ионогенными: незначительный удельный расход; хорошо растворяются как в воде, так и в нефти; не реагируют с солями и кислотами, содержащимися в пластовой воде и нефти, и не дают осадков в трубах и аппаратах.

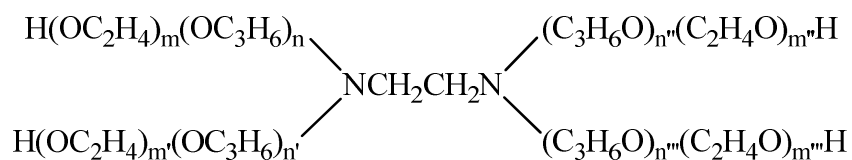
Наиболее эффективными и универсальными отечественными деэмульгаторами нефтяных эмульсий являются проксанолы, проксамин и дипроксамин.

Проксанолы – это продукты последовательного присоединения окиси пропилен, а затем окиси этилена к гидроксильным группам пропиленгликоля:



Применяются проксалоны в виде 2-3%-ных водных растворов.

Проксамин – продукты последовательного оксипропилирования, затем оксиэтилирования этилендиамина:



3. Первичная переработка нефти

Первичная перегонка нефти (прямая гонка) – процесс переработки нефти, основанный на разделении смеси составляющих ее углеводородов методом фракционной разгонки (ректификации) на отдельные дистилляты (фракции) с определенными интервалами температур кипения. Прямой гонке подвергается вся добываемая нефть. В соответствии с назначением получаемых дистиллятов различают три варианта прямой гонки:

- топливный процесс (получение различных видов топлив);
- топливно-масляный процесс (получение топлив и масел);
- нефтехимический процесс (получение сырья для химического производства).

Процесс прямой гонки проводится в установках трубчатого типа (название – по названию трубчатых печей), которые включают трубчатые печи различного типа, ректификационные и отпарные колонны, теплообменники и холодильники. В зависимости от глубины переработки нефти установки прямой гонки делятся на:

- одноступенчатые, работающие при атмосферном давлении (АТ), а также
- двухступенчатые (атмосферно-вакуумные АВТ), в которых одна ступень работает при атмосферном давлении, а другая при остаточном давлении 5–1 кПа.

3.1 Атмосферная и атмосферно-вакуумная перегонка

Предназначена для отбора *светлых нефтяных фракций* – бензиновой, керосиновой и дизельных, выкипающих до 360°C, потенциальный выход которых составляет 45–60% на нефть. Остаток атмосферной перегонки – мазут.

Процесс заключается в разделении нагретой в печи нефти на отдельные фракции в *ректификационной колонне* – цилиндрическом вертикальном аппарате, внутри которого расположены *контактные устройства (тарелки)*, через которые пары движутся вверх, а жидкость – вниз. Ректификационные колонны различных размеров и конфигураций применяются практически на всех установках нефтеперерабатывающего производства, количество тарелок в них варьируется от 20 до 60. Предусматривается подвод тепла в нижнюю часть колонны и отвод тепла с верхней части колонны, в связи с чем температура в аппарате постепенно снижается от низа к верху. В результате сверху колонны отводится бензиновая фракция в виде паров, а пары керосиновой и дизельных фракций конденсируются в соответствующих частях колонны и выводятся, мазут остаётся жидким и откачивается с низа колонны.

Получаемая на атмосферном блоке бензиновая фракция содержит газы (в основном пропан и бутан) в объёме, превышающем требования по качеству, и не может использоваться ни в качестве компонента автобензина, ни в качестве товарного прямогонного бензина. Кроме того, процессы нефтепереработки, направленные на повышение октанового числа бензина и производства ароматических углеводородов в качестве сырья используют узкие бензиновые фракции.

На рис. 1. представлена технологическая схема установки АВТ, работающей по топливно-масляному варианту.

Нефть из ЭЛОУ последовательно проходит через теплообменники (4), нагреваясь за счет теплоты дистиллятов атмосферной и вакуумной перегонки, и подается насосом под давлением $1.5\text{--}2.0 \cdot 10^5$ Па в трубчатую печь (1), где нагревается до 350°C . Из печи парожидкостная смесь поступает в ректификационную колонну I ступени (3), в которой давление снижается до 0.1 МПа и происходит испарение летучих фракций нефти и отделение их паров от мазута. По высоте колонны в точно определенных интервалах температур отбираются дистилляты, которые поступают в секции отпарной колонны (6) для дополнительного отделения летучих углеводородов, которые вместе с

водяным паром возвращаются в колонну (3). Отобранные дистилляты проходят через теплообменники (4) и после охлаждения в холодильниках (5) отводятся как товарные продукты из установки.

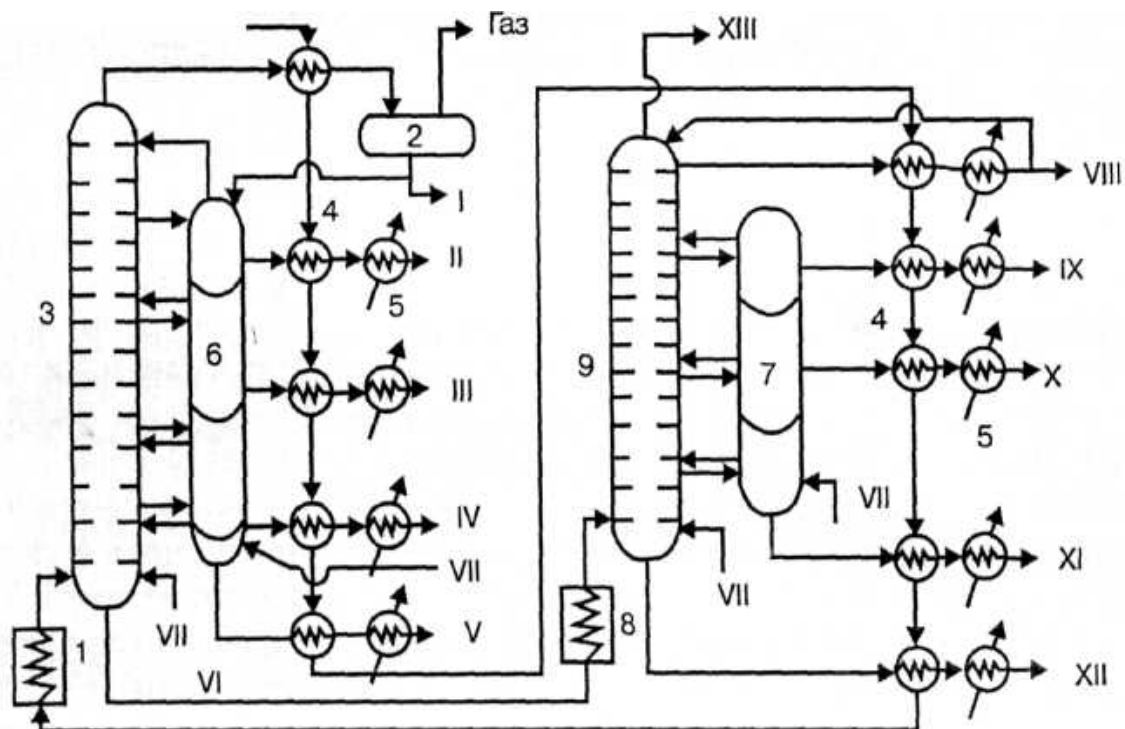


Рис. 1. Технологическая схема установки АВТ:

1 – трубчатая печь подогрева нефти, 2 – сепаратор газа, 3 – ректификационная колонна атмосферного давления, 4 – теплообменники-конденсаторы, 5 – холодильники, 6,7 – отпарные колонны, 1 – трубчатая печь подогрева мазута, 9 — вакуумная ректификационная колонна. I – бензин, II – лигроин, III – керосин, IV – дизельное топливо, V – газойль, VI – мазут, VII – пар, VIII – веретенное масло, IX – машинное масло, X – легкое цилиндрическое масло, XI – тяжелое цилиндрическое масло, XII – гудрон, XIII – газы

Бензиновый дистиллят через теплообменник (4) поступает в сепаратор газа (2) и после отделения газа выводится как товарный продукт, а частично подается на орошение колонны. Образующийся в количестве до 55% мазут из нижней части колонны (3) подается в печь (1) и оттуда в колонну II ступени (9), работающую при остаточном давлении 0.005–0.008 МПа, где разделяется на

дистилляты. В нижнюю часть колонн (3) и (9) подается острый пар, что снижает температуру кипения и способствует более полному отделению легких фракций.

4. Вторичные процессы переработки нефти

Продукты первичной переработки нефти, как правило, не являются товарными нефтепродуктами. Например, октановое число бензиновой фракции составляет около 65 пунктов, содержание серы в дизельной фракции может достигать 1.0% и более, тогда как норматив составляет, в зависимости от марки, от 0.005% до 0.2%. Кроме того, темные нефтяные фракции могут быть подвергнуты дальнейшей квалифицированной переработке. В связи с этим, нефтяные фракции поступают на установки вторичных процессов, призванные осуществить улучшение качества нефтепродуктов и углубление переработки нефти.

4.1 Термические процессы

Под термическими процессами подразумевают процессы химических превращений нефтяного сырья — совокупности реакций крекинга (распада) и уплотнения, осуществляемые термически, т.е. без применения катализаторов. Основные параметры термических процессов, влияющие на ассортимент, материальный баланс и качество получаемых продуктов: качество сырья, давление, температура и продолжительность термолиза.

В современной нефтепереработке применяются следующие типы термических процессов:

1. *Термический крекинг* высококипящего дистиллятного или остаточного сырья при повышенном давлении (2–4 МПа) и температуре 500–540°C с получением газа и жидких продуктов. С начала возникновения и до середины XX в. основным назначением процесса было получение из тяжёлых нефтяных остатков дополнительного количества бензинов, обладающих, по сравнению с прямогонными, повышенной детонационной стойкостью (60–65

пунктов октановое число по моторному методу), но низкой химической стабильностью. В связи с внедрением и развитием более эффективных каталитических процессов, таких как каталитический крекинг, каталитический риформинг, алкилирование и др., процесс термического крекинга остаточного сырья как бензинопроизводящий ныне утратил своё промышленное значение. В настоящее время термический крекинг применяется преимущественно как процесс термоподготовки дистиллятных видов сырья для установок коксования и производства термогазойля. Применительно к тяжёлым нефтяным остаткам промышленное значение в современной нефтепереработке имеет лишь разновидность этого процесса, получившая название *висбрекинга*, – процесс лёгкого крекинга с ограниченной глубиной термолиза, проводимый при пониженных давлении (0.5–3 МПа) и температуре с целевым назначением снижения вязкости котельного топлива.

2. *Коксование* – длительный процесс термолиза тяжёлых остатков или ароматизированных высококипящих дистиллятов при невысоком давлении и температуре 470–540°C. Основное целевое назначение коксования – производство нефтяных коксов различных марок в зависимости от качества перерабатываемого сырья. Побочные продукты коксования – малоценный газ, бензины низкого качества и газойли.

3. *Пиролиз* – высокотемпературный (750–800°C) термолиз газообразного, лёгкого или среднедистиллятного углеводородного сырья, проводимый при низком давлении и исключительно малой продолжительности. Основным целевым назначением пиролиза является производство олефинсодержащих газов. В качестве побочного продукта при пиролизе получают высокоароматизированную жидкость широкого фракционного состава с большим содержанием непредельных углеводородов – пиролизную смолу.

4. Процесс получения технического углерода (сажи) – исключительно высокотемпературный (свыше 1200°C) термолиз тяжёлого высокоароматизированного дистиллятного сырья, проводимый при низком

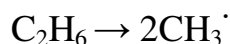
давлении и малой продолжительности. Этот процесс можно рассматривать как жёсткий пиролиз, направленный не на получение олефинсодержащих газов, а на производство твёрдого высокодисперсного углерода – продукта глубокого термического разложения углеводородного сырья по существу на составляющие элементы. Процесс получения нефтяных пеков (пекование) – новый внедряемый в нефтепереработку процесс термолиза (карбонизации) тяжёлого дистиллятного или остаточного сырья, проводимый при пониженном давлении, умеренной температуре (360–420°C) и длительной продолжительности. Помимо целевого продукта – пека – в процессе получают газы и керосино–газойлевые фракции.

5. Процесс получения нефтяных битумов – среднетемпературный продолжительный процесс окислительной дегидроконденсации (карбонизации) тяжёлых нефтяных остатков (гудронов, асфальтенов). Процесс проводят при атмосферном давлении и температуре 250–300°C.

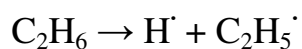
4.1.1 Термохимические превращения углеводородов

В основе процессов термолиза нефтяного сырья лежат реакции крекинга (распада) и поликонденсации (синтеза), протекающие через ряд промежуточных стадий по радикально-цепному механизму. В реакциях крекинга ведущими являются короткоживущие радикалы алкильного типа, а поликонденсации – долгоживущие бензильные или фенильные радикалы.

Радикалы, имеющие неспаренные (свободные) электроны, образуются при гомолитическом распаде углеводородов преимущественно путём разрыва менее прочной С-С-связи:



а также С-Н-связи:

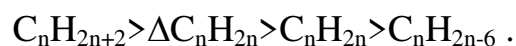


Гомолитический распад молекул энергетически значительно выгоднее, чем гетеролитический с образованием заряженных ионов.

Радикалы, являясь химически ненасыщенными частицами, обладают исключительно высокой реакционной способностью и мгновенно вступают в различные реакции.

При высоких температурах углеводороды нефтяного сырья подвергаются разнообразным превращениям. Это первичные реакции деструкции, приводящие к образованию продуктов с меньшей молекулярной массой, и вторичные реакции изомеризации и конденсации, в результате которых образуются продукты с той же или большей молекулярной массой.

При низкой температуре (291 К) углеводороды различных классов, но с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле, по уменьшению их стабильности располагаются в ряд (ряд термической устойчивости)



ΔC_nH_{2n} – циклоалканы

Термодинамическая устойчивость углеводородов всех классов понижается с ростом температуры, но в различной степени, поэтому при высокой температуре (температуре крекинга) положение углеводородов в ряду термической устойчивости меняется:



Термическая устойчивость углеводородов одного класса падает с увеличением их молекулярной массы (числа атомов углерода).

Таким образом, при температуре крекинга в первую очередь деструкции подвергаются алканы и нафтены преимущественно с высокой молекулярной массой, а наиболее устойчивыми являются ароматические углеводороды и алкены. В результате в продуктах крекинга накапливаются ароматические углеводороды и низшие алкены, которые затем вступают во вторичные реакции полимеризации.

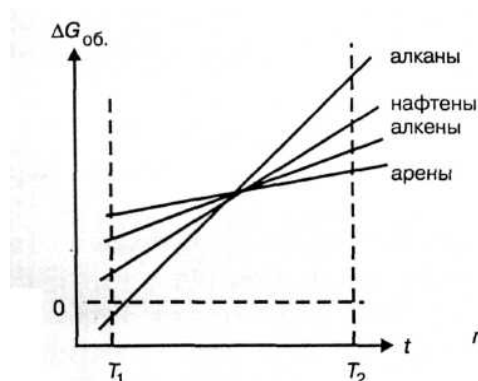


Рис. 2 – Зависимость $\Delta G_{об}$ углеводородов различных классов от температуры

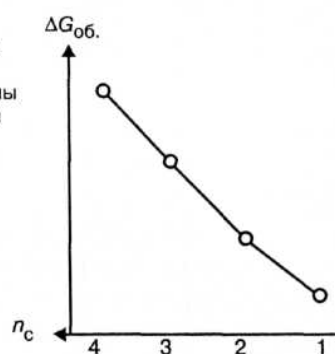
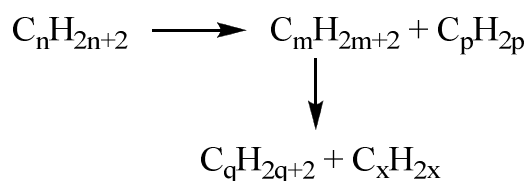


Рис. 3 – Зависимость $\Delta G_{об}$ алканов от числа углеродных атомов в молекуле n_c

Реакции превращения углеводородов нефтяного сырья при крекинге могут быть сведены к следующим типам.

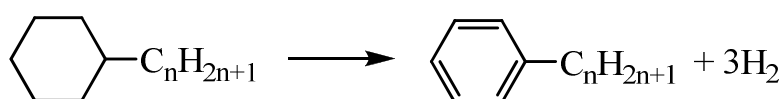
Термическая деструкция алканов по схеме



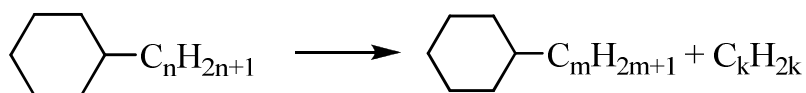
При этом, в соответствии с рядом термической устойчивости, из продуктов реакции деструктируются далее в первую очередь алканы. Для низших алканов помимо реакции деструкции по связи С-С, энергия которой равна 315–370 кДж/моль, становится возможной и реакция дегидрирования с разрывом связи С-Н, энергия которой составляет 310–410 кДж/моль и становится соизмеримой с первой. Поэтому в газе крекинга всегда содержится водород.

Превращения нафенов, в том числе реакции:

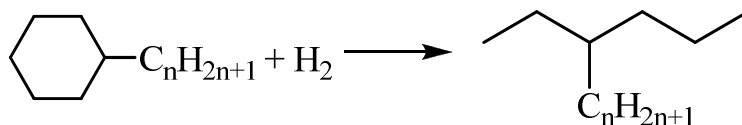
дегидрирования



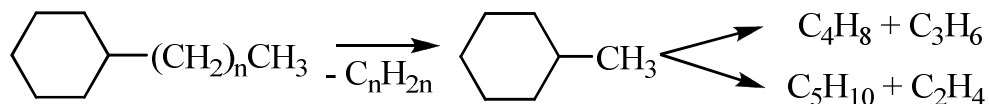
деалкилирования



гидрирование с разрывом цикла

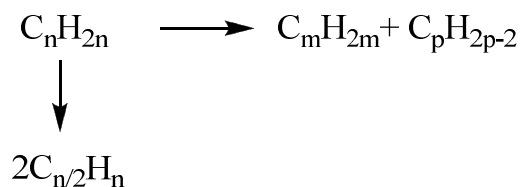


деалкилирование с размыканием цикла

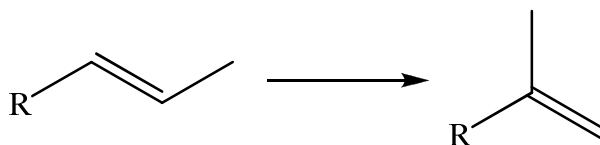


Превращения алкенов, в том числе реакции:

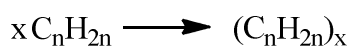
деструкции с образованием низших алкенов, алканов и алкадиенов



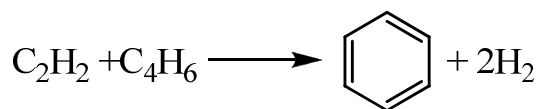
изомеризации



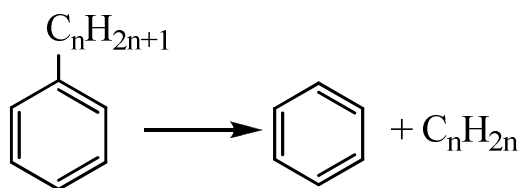
полимеризации



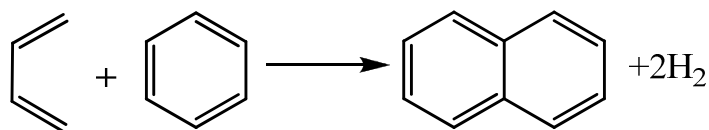
Синтез и превращения ароматических углеводородов по реакциям конденсации алкенов и алкадиенов, например:



деалкилирования



конденсации с алкадиенами



Из этих реакций деструкция алканов и алкенов, реакции dealкилирования и превращения ароматических углеводородов протекают по радикально-цепному механизму, а реакции термического распада нафтенев – по молекулярному механизму.

Глубина превращения крекируемого сырья и выход целевого продукта зависят от температуры, времени пребывания сырья в зоне высоких температур и давления.

С ростом температуры сначала увеличивается выход бензина вследствие ускорения деструкции нестабильных тяжелых углеводородов, а затем падает в результате разложения образовавшихся легких углеводородов до газообразных продуктов.

При увеличении времени контактирования выход бензина сначала также возрастает, а затем снижается вследствие тех же причин. Влияние давления при достаточно высокой и постоянной температуре на выход бензина аналогично влиянию температуры. Поэтому для повышения выхода бензина процесс крекинга ведут при умеренно повышенном давлении, а для увеличения выхода газа – при пониженном давлении.

4.2 Каталитические процессы. Каталитический крекинг

Каталитический крекинг – самый многотоннажный промышленный химический процесс.

Основная цель процесса – получение высокооктанового бензина и ценных сжиженных газов.

В качестве сырья в процессе каталитического крекинга используются фракции, кипящие $>360^\circ\text{C}$. В последние годы в мировой нефтепереработке наблюдается тенденция к непрерывному утяжелению сырья. На современных

установках перешли к переработке глубоковакуумных газойлей с температурой конца кипения 540–620°C.

Наилучшим для каталитического крекинга по выходу целевых продуктов (бензина и сжиженных газов) является сырьё с преобладанием алкановых и нафтеновых углеводородов. Полициклические ароматические углеводороды и смолы сырья в условиях крекинга дают мало бензина, много тяжёлых фракций и кокса.

Гетероорганические и металлоорганические соединения, содержащиеся в высококипящих и особенно остаточных фракциях нефти, необратимо дезактивируют катализатор крекинга. С целью снижения металлов и коксогенных компонентов применяется каталитическая гидроочистка сырья.

4.2.1 Катализаторы крекинга

Катализаторы современных крупнотоннажных процессов каталитического крекинга, осуществляемых при высоких температурах (500–800°C) в режиме интенсивного массо- и теплообмена в аппаратах с движущимся или псевдоожиженным слоем катализатора, должны обладать не только высокими активностью, селективностью и термостабильностью, но и удовлетворять повышенным требованиям к ним по регенерационным, механическим и некоторым другим эксплуатационным свойствам.

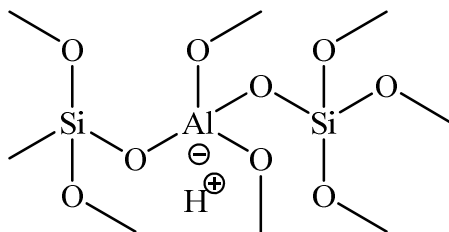
Промышленные катализаторы крекинга представляют собой сложные многокомпонентные системы, состоящие из: 1) матрицы (носителя); 2) активного компонента — цеолита; 3) вспомогательных активных и неактивных добавок.

1. Матрица катализаторов крекинга выполняет функции носителя — поверхности, на которой затем диспергируют основной активный компонент — цеолит и вспомогательные добавки.

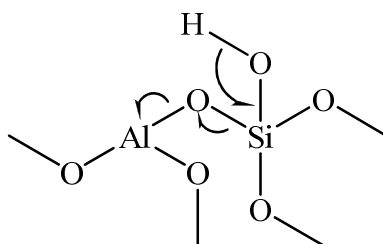
В качестве материала матрицы современных катализаторов крекинга преимущественно применяют синтетический аморфный алюмосиликат. Химический состав аморфного алюмосиликата может быть выражен формулой

$\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2)$, где x – число молей SiO_2 на 1 моль Al_2O_3 . Обычно в промышленных аморфных алюмосиликатах содержание оксида алюминия находится в пределах 6–30% масс.

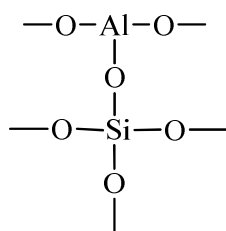
Аморфные алюмосиликаты обладают ионообменными свойствами, а для придания каталитической активности их обрабатывают раствором сернокислого алюминия для замещения катионов Na^+ на Al^{3+} . Высушенные и прокаленные аморфные алюмосиликаты проявляют протонную и апротонную кислотности. Алюмосиликаты имеют высокую кислотность, обусловленную наличием активных центров, представляющих собой кислоты Бренстеда и Льюиса. При замещении алюминием атомов кремния в структуре силикагеля атомы алюминия имеют отрицательный заряд, который должен быть компенсирован протоном (или другим катионом).



Возможно также, что подвижный протон (сильная кислота Бренстеда) возникает вследствие электронного смещения по схеме:



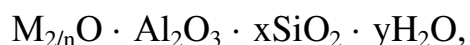
Апротонными кислотными центрами могут быть структуры типа:



Атом алюминия в такой структуре является акцептором электронной пары, т.е. кислотой по Льюису.

2. Активным компонентом катализаторов крекинга является цеолит, который позволяет осуществлять вторичные каталитические превращения углеводородов сырья с образованием конечных целевых продуктов.

Цеолиты (от греческого слова цео – кипящий, литос – камень) представляют собой алюмосиликаты с трехмерной кристаллической структурой следующей общей формулы:



где n – валентность катиона металла M ; x – мольное соотношение оксидов кремния и алюминия, называемое силикатным модулем; y – число молей воды.

В настоящее время насчитывается несколько десятков разновидностей природных и синтетических цеолитов, отличающихся структурой, типом катионов M , силикатным модулем и числом молекул кристаллизационной воды. Структура цеолитов характеризуется наличием большого числа полостей, соединенных между собой окнами или микроканалами, размеры которых сравнимы с размерами реагирующих молекул.

3. Перечень наиболее типичных вспомогательных добавок:

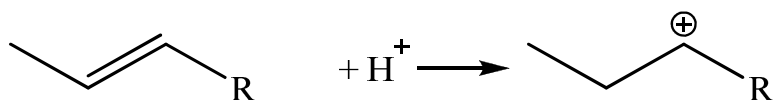
а) в качестве промоторов, интенсифицирующих регенерацию закоксованного катализатора, применяют чаще всего платину, нанесённую в малых концентрациях.

б) с целью улучшения качества целевых продуктов в последние годы стали применять добавки повышающие октановое число бензинов на 1–2 пункта.

в) для снижения дезактивирующего влияния примесей сырья на катализаторы в последние годы весьма эффективно применяют технологию каталитического крекинга с подачей в сырьё специальных пассиваторов металлов, представляющих собой металлоорганические комплексы сурьмы, висмута, фосфора или олова.

Превращение углеводородов на поверхности цеолитов протекает по цепному карбкатионному механизму. Установлено, что все процессы

начинаются атакой протона структурных гидроксильных групп катализатора молекулой углеводорода, в результате чего образуются карбокатионы. Присоединение протона к алкену приводит к образованию иона карбония, несущего положительный заряд и способного быстро расщепляться или изомеризоваться.



Образование иона карбония возможно также при воздействии сильных кислотных центров цеолитов на алканы, аналогично суперкислоте. Причём в обоих моделях необязательным является перенос протона. Достаточно образование комплекса углеводород-протон с частичным переносом заряда.

Карбокатионы – чрезвычайно реакционноспособные соединения. Константы скорости ионных реакций на несколько порядков выше аналогичных радикальных реакций.

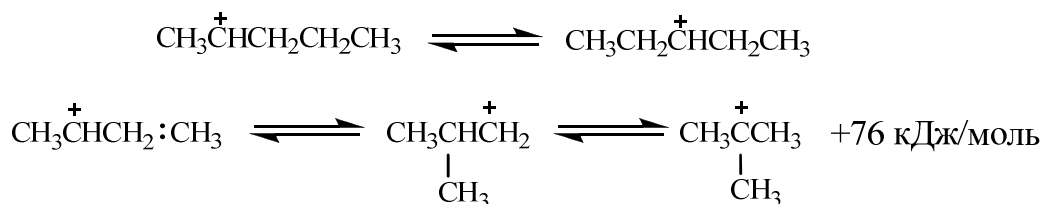
Как следует из этих данных, стабильность карбокатионов возрастает в последовательности:

первичный < вторичный < третичный.

Основными реакциями карбокатионов, как и радикалов, являются мономолекулярный распад по β-правилу и бимолекулярные реакции замещения и присоединения. Однако в отличие от свободных радикалов ионы карбония легко изомеризуются.

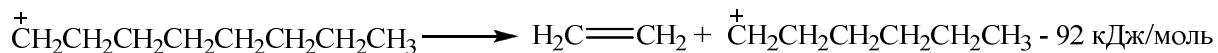
4.2.2 Реакции карбокатионов

Изомеризация. Изомеризация карбокатионов может происходить в результате переноса как гидрид-иона, так и метиланиона:



Подобное перемещение происходит быстро в направлении от первичного иона карбония к вторичному и далее к наиболее устойчивому – третичному.

Распад по β-правилу. Расщепление карбокатионов обычно происходит по наиболее слабой связи β - С-С. Реакция эндотермична:



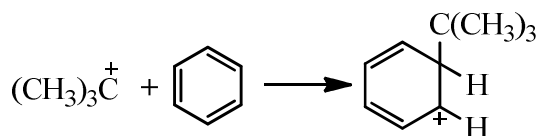
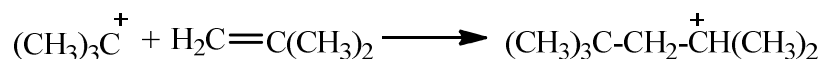
Склонность к распаду снижается при переходе от первичного иона ко вторичному и от вторичного к третичному. Если для распада первичного октилкатиона требуется 92 кДж/моль, то для вторичного октилкатиона надо затратить 176 кДж/моль.

Склонность к распаду возрастает при отщеплении вторичного иона и, ещё в большей степени – третичного.

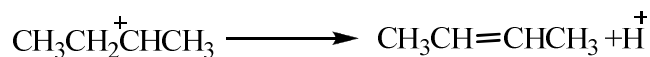
Сопоставление энергетики распада и изомеризации карбокатионов показывает, что изомеризация должна предшествовать в большинстве случаев распаду. Преимущественное образование третичных карбокатионов и их устойчивость должны приводить к накоплению изоструктур при распаде неразветвленных алкильных карбокатионов с большим числом углеродных атомов.

Присоединение карбокатионов к алкенам и аренам.

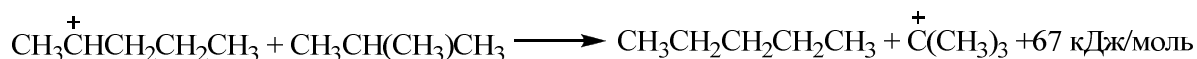
Эта реакция обратна реакции распада карбокатионов:



Потеря протона смежным углеродным атомом и передача протона молекуле алкена. Например:



Отрыв гидрид-иона от молекулы углеводорода



Активность карбокатиона в реакции отрыва гидрид-иона от молекулы углеводорода также снижается в ряду:



Карбокатионные реакции всегда протекают или в жидкой фазе, или на поверхности твёрдого катализатора.

4.2.3 Превращения углеводородов в процессе каталитического крекинга

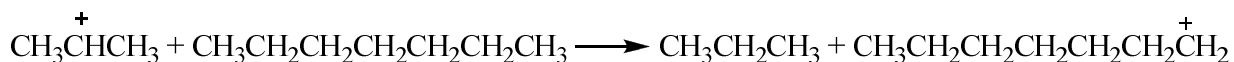
Реакции углеводородов при каталитическом крекинге протекают по цепному карбокатионному механизму. Наряду с крекингом углеводороды в условиях процесса вступают в реакции алкилирования, изомеризации, полимеризации,

гидрирования и деалкилирования.

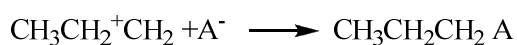
а) Реакции алканов:

Часть молекул алканов подвергается вначале термическому крекингу. Образующиеся олефины присоединяют протоны, находящиеся на катализаторе, и превращаются в карбокатионы. Далее реакция развивается по цепному пути. Карбокатион может разложиться по β -правилу. Однако высокая скорость изомеризации ионов приводит к тому, что этилена – продукта распада первичного карбокатиона – образуется очень мало. Изомеризация карбокатиона с перемещением метиланиона даёт продукты с разветвлением углеводородного скелета.

Чередование экзотермической изомеризации и эндотермического β -распада продолжается до образования карбокатионов, содержащих 3-5 атомов углерода. Тепловой эффект изомеризации этих ионов уже не компенсирует затраты тепла на расщепление. Поэтому карбокатионы C_3-C_5 после изомеризации отрывают гидрид-ион от молекулы исходного углеводорода:



Затем весь цикл реакций повторяется. Обрыв цепи происходит при встрече карбокатиона с анионом катализатора:



б) Реакции циклоалканов

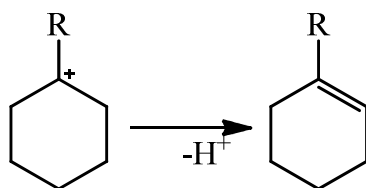
Скорость каталитического крекинга циклоалканов близка к скорости крекинга алканов с равным числом атомов углерода и увеличивается при наличии третичного атома углерода.

Стадия инициирования – возникновения карбокатионов – для насыщенных углеводородов циклического и ациклического строения протекает одинаково. За счёт высокой температуры возникает небольшое количество алкенов, которые, присоединяя протон от катализатора, превращаются в карбокатионы.

Образовавшиеся ионы карбония отрывают гидрид-ион от молекулы циклоалкана. Отщепление гидрид-иона от третичного углеродного атома протекает легче, чем от вторичного, поэтому глубина крекинга возрастает с увеличением числа заместителей в кольце.

При крекинге по этому пути из циклогексана образуются алкены и диены.

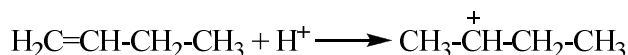
Циклогексильный ион может передать протон алкену или катализатору и превратиться в циклоалкен:



Этот путь энергетически выгоднее, чем распад по С-С-связи. Циклоалкены крекируются быстрее, чем циклоалканы, со значительным выходом аренов.

в) Превращения алкенов

Скорость каталитического крекинга алкенов на 2-3 порядка выше скорости крекинга соответствующих алканов, что объясняется лёгкостью образования из алкенов карбокатионов:



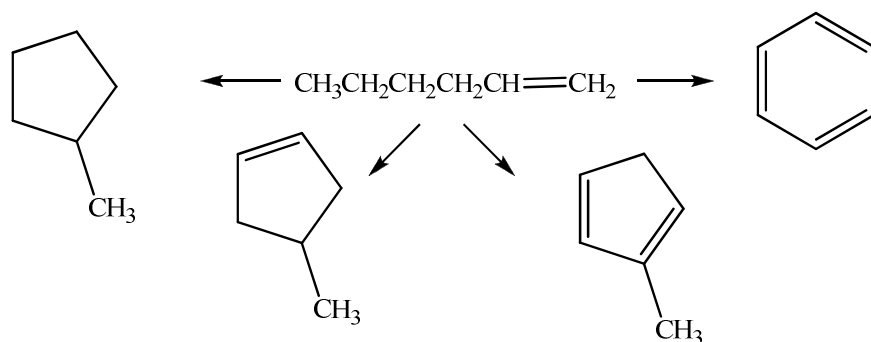
В этом случае образуется такой карбокатион как и с алканами, с которыми протекают те же реакции. Специфические реакции алкенов при каталитическом крекинге это перераспределение водорода и циклизации.

Механизм реакции перераспределения можно представить схемой:



Часть алкенов теряет водород и превращается в полиненасыщенные соединения, одновременно другая часть алкенов гидрируется этим водородом, переходя в алканы. Сильноненасыщенные углеводороды полимеризуются, циклизируются и, постепенно обедняясь водородом, превращаются в кокс.

Циклизация алкенов может привести к образованию циклопентанов, циклопентенов, циклопентадиенов и аренов.



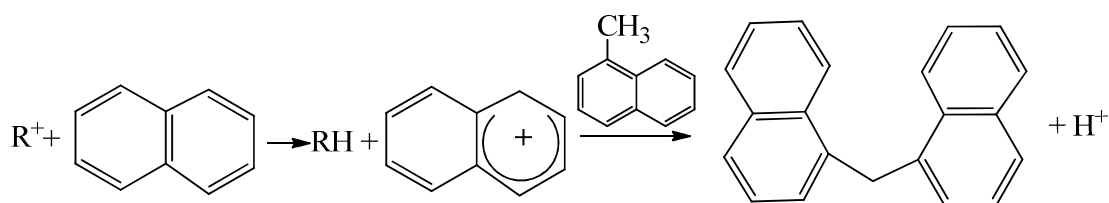
Пятичленные циклы изомеризируются в шестичленные и также ароматизируются. Скорость каталитического крекинга алкенов на два-три порядка выше скорости крекинга соответствующих алканов, что объясняется легкостью образования из алкенов карбокатионов.

г) Превращения аренов

Незамещенные арены в условиях каталитического крекинга устойчивы. Метилзамещенные арены реагируют со скоростью, близкой к алканам. Алкилпроизводные аренов, содержащие два и более атомов углерода в цепи, крекируются примерно с такой же скоростью, что и алкены. Основной реакцией алкилпроизводных аренов является деалкилирование. Скорость реакции возрастает с увеличением длины цепи алкильного заместителя.

Полициклические арены прочно сорбируются на катализаторе и подвергаются постепенной деструкции и перераспределению водорода с образованием кокса.

При этом ареновый карбений-ион вступает в последовательные реакции присоединения (конденсации) к ароматическим углеводородам и H-переноса. Процесс конденсации вследствие высокой стабильности полициклического аренового карбений-иона может продолжаться до обрыва цепи:



Регенерацию закоксованного катализатора на установках с микросферическим катализатором осуществляют в аппаратах с псевдооживленным слоем.

Каталитический крекинг имеет следующие преимущества:

- каталитический процесс протекает селективнее и приводит к преимущественному образованию C_3 - C_4 углеводородов в газах;
- благодаря более интенсивному протеканию реакций изомеризации и ароматизации в продуктах каталитического крекинга содержится значительное количество алканов изомерного строения и ароматических углеводородов;
- в продуктах каталитического крекинга, благодаря реакциям H-переноса, отсутствуют диолефины и содержится значительно меньше моноолефинов;
- каталитический процесс позволяет получить бензины с более высоким октановым числом и химической стабильностью и большим выходом.

4.2.4 Технологическая схема установки каталитического крекинга

Промышленные установки каталитического крекинга имеют однотипную схему по фракционированию продуктов крекинга и различаются в основном конструктивным оформлением и принципом реакционного блока. В нефтепереработке эксплуатируются установки разных поколений: с циркулирующим шариковым катализатором, с кипящим слоем микросферического катализатора и с лифт-реактором. В их состав входят, кроме собственно установки каталитического крекинга, блок гидроочистки сырья крекинга и блок газодифракционирования и стабилизации бензина.

Углеводородный газ содержит 80-90% фракции C_3 - C_4 и используется после разделения в процессах алкилирования, полимеризации, для производства этилена, пропилена, бутадиена, изопрена, полиизобутилена, ПАВ и других нефтехимических продуктов.

Бензиновая фракция (н.к. 195°C) применяется как компонент автомобильного и авиационного бензина. В её состав входит 20–30% (мас.) аренов, 8–15% (мас.) циклоалканов и 45–50% (мас.) алканов. Октановое число фракции составляет 78–85 (по моторному методу).

Лёгкий газойль (н.к. 175–200°C — к.к. 320–350°C) используется как компонент дизельного топлива, как сырьё для производства сажи, а также в качестве разбавителя при получении мазутов. Цетановое число лёгкого каталитического газойля, полученного из парафинового сырья — 45–56, из нафтено-ароматического — 25–35.

Тяжёлый газойль — остаточный продукт каталитического крекинга. Используется при приготовлении мазутов и в качестве сырья для производства сажи, термического крекинга и коксования.

4.3 Каталитические процессы. Каталитический риформинг

Процесс каталитического риформинга предназначен для повышения детонационной стойкости бензинов и получения индивидуальных ароматических углеводородов, главным образом, — бензола, толуола, ксилолов — сырья нефтехимии.

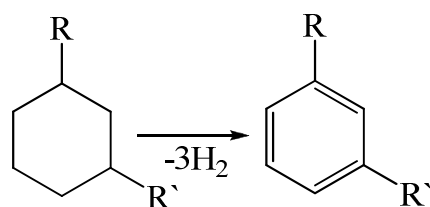
Значение процессов каталитического риформинга в нефтепереработке существенно возросло в 1990-е годы в связи с необходимостью производства неэтилированного высокооктанового автобензина.

Как сырьё каталитического риформинга используют: прямогонные бензины, бензины вторичных процессов коксования после их глубокого гидрооблагораживания, а также гидрокрекинга.

4.3.1 Химизм процесса

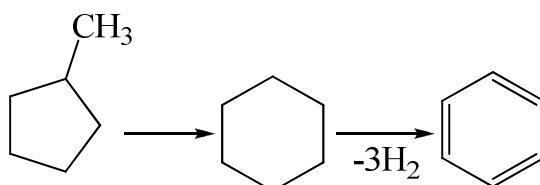
Целевыми в процессах каталитического риформинга являются реакции образования ароматических углеводородов за счёт:

- 1) Дегидрирование циклогексанов

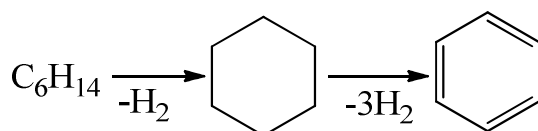


R, R' = H, Alk.

2) Дегидроизомеризация циклопентанов



3) Дегидроциклизации парафиновых углеводородов



В процессе параллельно протекают и нежелательные реакции гидрокрекинга с образованием как низко-, так и высокомолекулярных углеводородов, а также продуктов уплотнения – кокса, откладывающегося на поверхности катализаторов.

4.3.2 Катализаторы риформинга

Процесс каталитического риформинга осуществляют на бифункциональных катализаторах, сочетающих кислотную и гидрирующую-дегидрирующую функции. Гомолитические реакции гидрирования и дегидрирования протекают на металлических центрах платины или платины, промотированной добавками рения, иридия, олова, галлия, германия и др., тонко диспергированных на носителе.

Кислотную функцию в промышленных катализаторах риформинга выполняет носитель, в качестве которого используют оксид алюминия. Для усиления и регулирования кислотной функции носителя в состав катализатора вводят галоген: фтор или хлор. В настоящее время применяют только хлорсодержащие катализаторы.

Благодаря бифункциональному катализу удается коренным образом преобразовать углеводородный состав исходного бензина и повысить его октановую характеристику на 40 – 50 пунктов.

При риформинге *n*-гексан сначала дегидрируется на металлических центрах с образованием *n*-гексена, который мигрирует к соседнему кислотному центру, где протонируется с образованием вторичного карбениевого иона, затем изомеризуется в изогексен или циклизуется в метилциклопентан с последующей изомеризацией в циклогексан (возможна циклизация изогексена сразу в циклогексен). Последний на металлических центрах дегидрируется с образованием конечного продукта – бензола. Возможны и другие маршруты образования ароматических углеводородов.

Платина на катализаторе риформинга не только ускоряет реакции гидрирования-дегидрирования, но и замедляет образование кокса на его поверхности. Поэтому минимальная концентрация платины в катализаторах риформинга определяется необходимостью, прежде всего, поддерживать их поверхность в "чистом" виде, а не только с целью образования достаточного числа активных металлических центров на поверхности носителя.

Прогресс каталитического риформинга в последние годы был связан с разработкой и применением сначала биметаллических, а затем полиметаллических катализаторов, обладающих повышенной активностью, селективностью и стабильностью.

Применение биметаллических катализаторов позволило снизить давление риформинга (от 3.5 до 2–1.5 МПа) и увеличить выход бензина с октановым числом по исследовательскому методу до 95 пунктов примерно на 6%.

Полиметаллические кластерные катализаторы обладают стабильностью биметаллических, но характеризуются повышенной активностью, лучшей селективностью и обеспечивают более высокий выход риформата. Срок их службы составляет 6–7 лет. Среди других преимуществ полиметаллических катализаторов следует отметить возможность работы при пониженном содержании платины и хорошую регенерируемость.

Качество сырья риформинга определяется фракционным и химическим составом бензина.

Фракционный состав сырья выбирают в зависимости от целевого назначения процесса. Если процесс проводят с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, то для получения бензола толуола и ксилолов используют, соответственно, фракции, содержащие углеводороды C_6 (62–85°C), C_7 (85–105°C) и C_8 (105–140°C), если риформинг проводится с целью получения высокооктанового бензина, то сырьём обычно служит фракция 85–180°C, соответствующая углеводородам C_7 - C_{10} .

Поскольку процесс риформирования сильно эндотермичен, его осуществляют в каскаде из трех-четырёх реакторов с промежуточным подогревом сырья.

4.4 Каталитические процессы. Гидрокрекинг нефтяного сырья

Гидрокрекинг — каталитический процесс переработки нефтяных дистиллятов и остатков при умеренных температурах и повышенных давлениях водорода на полифункциональных катализаторах, обладающих гидрирующими и кислотными свойствами (а в процессах селективного гидрокрекинга — и ситовым эффектом).

Гидрокрекинг позволяет получать с высокими выходами широкий ассортимент высококачественных нефтепродуктов (сжиженных газов C_3 - C_4 , бензина, реактивного и дизельного топлив, компонентов масел) практически из любого нефтяного сырья путем подбора соответствующих катализаторов и технологических условий, является одним из экономически эффективных, гибких и наиболее углубляющих нефтепереработку процессов.

4.4.1 Типы промышленных процессов гидрокрекинга

В современной нефтепереработке реализованы следующие типы промышленных процессов гидрокрекинга:

1) гидрокрекинг бензиновых фракций с целью получения лёгких изопарафиновых углеводородов, представляющих собой ценное сырьё для производства синтетического каучука, высокооктановых добавок к автомобильным бензинам;

2) селективный гидрокрекинг бензинов с целью повышения октанового числа реактивных и дизельных топлив с целью понижения температуры их застывания;

3) гидродеароматизация прямогонных керосиновых фракций и газойлей каталитического крекинга с целью снижения содержания в них ароматических углеводородов;

4) лёгкий гидрокрекинг вакуумных газойлей с целью облагораживания сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных фракций;

5) гидрокрекинг вакуумных дистиллятов с целью получения моторных топлив и основы высокоиндексных масел;

6) гидрокрекинг нефтяных остатков с целью получения моторных топлив, смазочных масел, малосернистых котельных топлив и сырья для каталитического крекинга.

4.4.2 Катализаторы гидрокрекинга

Гидрокрекинг можно рассматривать как совмещённый процесс, в котором одновременно осуществляются реакции как гидрогенолиза (т.е. разрыв связей C-S, C-N и C-O) и дегидро-гидрирования, так и крекинга (т.е. разрыв связи C-C), но без коксообразования, с получением продуктов более низкомолекулярных по сравнению с исходным сырьём, очищенных от гетероатомов, не содержащих олефинов, но менее ароматизированных, чем при каталитическом крекинге.

Ассортимент современных катализаторов гидрокрекинга достаточно обширен, что объясняется разнообразием назначений процесса. Обычно, они состоят из следующих трёх компонентов: кислотного, дегидро-гидрирующего и

связующего, обеспечивающего механическую прочность и пористую структуру. В качестве кислотного компонента, выполняющего крекирующую и изомеризирующую функции, используют твёрдые кислоты, входящие в состав катализаторов крекинга: цеолиты, алюмосиликаты и оксид алюминия. Для усиления кислотности в катализатор иногда вводят галоген. Гидрирующим компонентом обычно служат те металлы, которые входят в состав катализаторов гидроочистки: Ni, Co, Pt или Pd, Mo или W. Для активирования катализаторов гидрокрекинга используют также разнообразные промоторы: Re, Rh, Ir, редкоземельные элементы и др.

Функции связующего часто выполняет кислотный компонент (оксид алюминия, алюмосиликаты), а также оксиды кремния, титана, циркония, магний- и цирконийсиликаты.

Сульфиды и оксиды молибдена, и вольфрама с промоторами являются бифункциональными катализаторами: они активны, как в реакциях гидрирования-дегидрирования (гомолитических), так и в гетеролитических реакциях гидрогенолиза гетероатомных углеводородов нефтяного сырья.

Лучшие результаты гидрокрекинга достигаются при использовании катализаторов с высокой кислотной и оптимальной гидрирующей активностями, достоинства которых применительно к промышленным видам сырья заключаются в следующем:

1. Низок выход парафинов C_1-C_3 , особенно метана и этана.
2. Бутановая фракция содержит 60–80% изобутана.
3. Пентановая и гексановая фракции на 90-96% состоят из изомеров.

Циклопарафины C_6 содержат около 90% метилциклопентана. В результате лёгкий бензин, содержащий 80-90% парафинов, до 5% бензола и 10–20% нафтенов, имеет достаточно высокие антидетонационные характеристики: октановые числа по исследовательскому методу составляют 85–88.

4. Бензины C_7 и выше содержат 40–50% нафтенов, 0–20% ароматических и являются исключительно качественным сырьём риформинга.

5. Керосиновые фракции ввиду высокого содержания изопарафинов и низкого — бициклических ароматических углеводородов являются высококачественным топливом для реактивных двигателей.

6. Дизельные фракции содержат мало ароматических углеводородов и преимущественно состоят из производных циклопентана и циклогексана, имеют высокие цетановые числа и относительно низкие температуры застывания.

Большое значение уделяется в настоящее время катализаторам на цеолитной основе. Они обладают высокой гидрокрекирующей активностью и хорошей избирательностью. Кроме того, они позволяют проводить процесс иногда без предварительной очистки сырья от азотсодержащих соединений.

В процессе селективного гидрокрекинга в качестве катализаторов применяют модифицированные цеолиты (морденит, эрионит и др.) со специфическим молекулярно-ситовым действием: поры цеолитов доступны только для молекул нормальных парафинов.

Оптимальный интервал температур для процессов гидрокрекинга составляет 360–440°C с постепенным их повышением от нижней границы к верхней по мере падения активности катализатора.

4.4.3 Превращение углеводородов в процессах гидрокрекинга

Гидрокрекинг алканов на катализаторах с высокой кислотной активностью протекает по карбокатионному механизму, включающему дегидрирование исходных молекул алканов и гидрирование алкенов, образующихся при крекинге.

Соотношение выходов продуктов гидрокрекинга определяется соотношением скоростей изомеризации карбокатионов, их распада и стабилизации. Так как распад карбокатионов с отщеплением фрагментов, содержащих менее трёх атомов углерода, сильно эндотермичен, а температуры, при которых проводится гидрокрекинг невысоки, метан и этан почти не образуются. На катализаторе с высокой кислотной и умеренной гидрирующей

активностями насыщение карбокатионов, содержащих много атомов углерода и быстро распадающихся, происходит в небольшой степени, поэтому высок выход изобутана и незначителен выход изомеров исходного n-алкана. На катализаторах с высокой гидрирующей и умеренной кислотной активностями происходит интенсивное насыщение карбокатионов, в результате образуются парафины с большим числом атомов углерода в молекуле, а отношение изоалканов к n-алканам в продуктах крекинга невелико.

Циклогексаны C_{10} и выше распадаются с образованием в основном изобутана и циклоалкана, имеющего на 4 атома углерода меньше, чем исходный. Образующиеся циклоалканы представлены в основном циклопентанами. При невысоких температурах эта реакция проходит с довольно высокой селективностью.

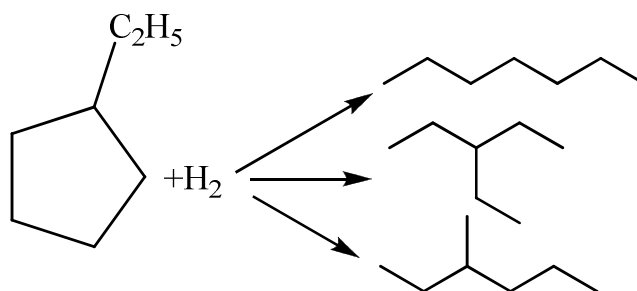
При числе атомов углерода в молекуле циклогексана менее 10 характер реакции резко изменяется. Выход циклоалкановых колец в продуктах гидрокрекинга резко уменьшается, основными продуктами крекинга являются алканы C_4 - C_5 .



С увеличением температуры селективность реакции уменьшается.

Бициклические циклоалканы на катализаторах с высокой кислотной активностью превращаются, главным образом, в моноциклические с высоким выходом производных циклопентана; среди бициклических продуктов превращения преобладают пенталаны.

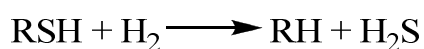
На катализаторах с низкой кислотной активностью протекает в основном гидрогенолиз колец и алкильных заместителей, а также даёт значительно большие выходы низших парафинов C_1 - C_3 . Так, на платине на некислотном носителе этилциклопентан подвергается в основном следующим превращениям:



4.5 Каталитические процессы. Гидроочистка

Гидроочистка — процесс удаления из нефтепродуктов гетероатомов в результате гидрирования серо-, азотсодержащих и конденсированных соединений.

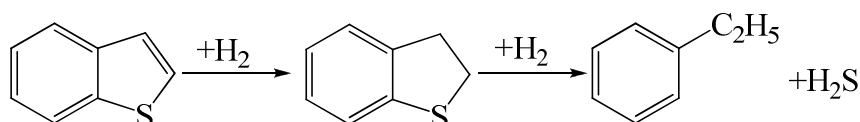
Меркаптаны гидрируются до сероводорода и соответствующего углеводорода:



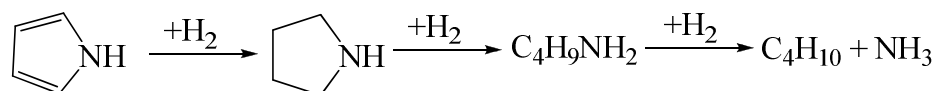
Сульфиды гидрируются через образование меркаптанов:



Циклические сульфиды, например, тиофан и тиофен, гидрируются с образованием соответствующих алифатических углеводородов, бензотиофены гидрируются по схеме:



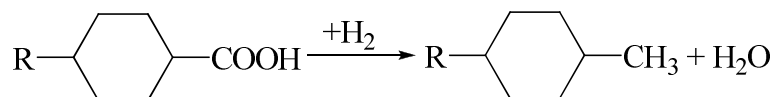
Гидрогенолиз азоторганических соединений. Азот в нефтяном сырьё находится преимущественно в гетероциклах в виде производных пиррола и пиридина. Гидрирование их протекает в общем аналогично гидрированию сульфидов.



Гидрогенолиз кислородсодержащих соединений. Кислород в топливных фракциях может быть представлен соединениями типа спиртов, эфиров, фенолов и нафтеновых кислот. В газойлевых фракциях и нефтяных остатках кислород находится в основном в мостиковых связях и в циклах

полициклических ароматических и смолисто-асфальтеновых соединений нефти.

При гидрировании кислородных соединений образуются соответствующие углеводороды и вода:



4.5.1 Катализаторы гидроочистки

Используемые в промышленных гидрогенизационных процессах катализаторы являются сложными композициями, и в их состав входят, как правило, следующие компоненты:

- 1) металлы Ni, Co, Pt, Pd, иногда Fe;
- 2) окислы или сульфиды Mo, W, иногда Cr;
- 3) термостойкие носители с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью, инертные или обладающие кислотными свойствами.

В мировой практике наибольшее распространение в гидрогенизационных процессах получили алюмокобальтмолибденовые (АКМ), алюмоникельмолибденовые (АНМ) и смешанные алюмоникелькобальтмолибденовые (АНКМ), а также алюмоникельмолибденсиликатные (АНМС) катализаторы.

Сырьём процессов гидрооблагораживания являются бензиновые, керосиновые и дизельные фракции, вакуумный газойль и смазочные масла.

Регенерация катализатора. В процессе эксплуатации катализатор постепенно теряет свою активность в результате закоксовывания и отложения на его поверхности металлов сырья. Для восстановления первоначальной активности катализатор подвергают регенерации окислительным выжигом кокса.

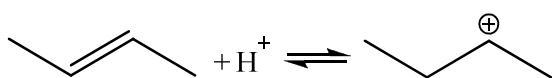
4.6 Каталитические процессы. Алкилирование.

Алкилирование относится к важнейшим процессам нефтепереработки и заключается в превращении легких олефинов (например, пропилена и бутилена, получаемых в установках каталитического крекинга и коксования) в более ценные компоненты бензина. Алкилаты являются важнейшими компонентами бензина, получаемыми на нефтеперерабатываемом заводе (НПЗ), так как они имеют высокое октановое число и низкое давлением паров.

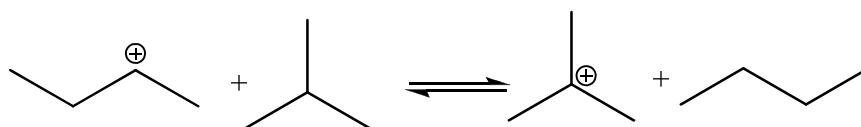
4.6.1 Химизм процесса алкилирования

Алкилирование протекает, как и каталитический крекинг, по карбокатионному цепному механизму. Рассмотрим механизм алкилирования на примере реакции изобутана с бутеном-2.

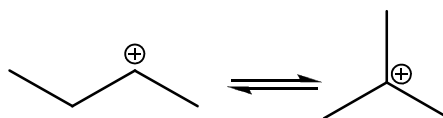
Первой стадией процесса является протонирование олефина:



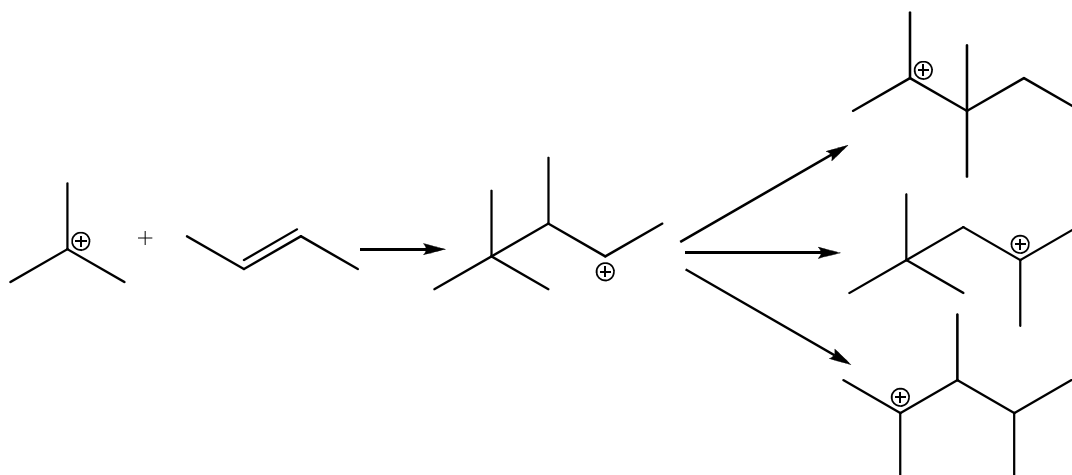
При высоком отношении изобутан: бутен бутильный карбокатион реагирует в основном с изобутаном с образованием третичного карбокатиона:



Возможна также изомеризация первичного бутильного карбокатиона в третичный без обмена протонами:



Образовавшийся по реакциям третичный бутильный карбокатион вступает в реакцию с бутеном-2, с последующей изомеризацией в более устойчивый третичный карбокатион:



Изомеризованные октильные карбокатионы в результате обмена протоном с изоалканом образуют целевой продукт процесса - 2,2,4 -, 2,3,3- и 2,3,4-триметилпентаны.

4.6.2 Катализаторы алкилирования

Классическими катализаторами процесса алкилирования являются фтористоводородная (плавиковая) или серная кислота. При использовании любой из этих кислот протекают практически идентичные процессы: в обоих случаях реакция осуществляется при значительном избытке изобутана, так как молекула олефина будет реагировать с первой же молекулой, с которой она столкнется.

Таким образом, увеличение избытка изобутана позволяет подавить нежелательные побочные реакции, в частности, образование полимеров. Однако при использовании серной кислоты процесс необходимо проводить при относительно низкой температуре – примерно 10° С. Плавиковая кислота позволяет вести реакцию при комнатной температуре. Преимущества серной кислоты: продукт имеет более высокое октановое число и расход кислоты при его получении меньше. С учетом этих факторов, а также по соображениям безопасности на большинстве нефтеперерабатывающих заводов сегодня используется серная, а не плавиковая кислота.

На средней установке алкилирования производительностью 5000 баррелей/сутки получают приблизительно 50 тонн отработанной кислоты ежедневно.

Кроме того, для обоих процессов сернокислотного и фтористоводородного алкилирования требуется удаление из продукции остаточной кислоты при помощи мокрой очистки, промывки и щелочной/известковой нейтрализации. В результате получают промстоки, осадок, и твердые вещества.

На установках также получают кислоторастворимые нефтепродукты, загрязненный тяжелый побочный углеводородный продукт, подлежащий сжиганию.

Наконец, из-за агрессивности и потенциальной опасности условий эксплуатации установки алкилирования требуют высокоуровневого техобслуживания и ремонта.

Все вышеперечисленные факторы обусловили необходимость разработки и внедрения в производство безопасной и надежной технологии алкилирования. Совершенствование процесса алкилирования связано в первую очередь с переходом на использование твердого кислотного катализатора (solid acid catalyst – SAC). Процесс алкилирования с использованием SAC исключает токсичные и агрессивные летучие компоненты, адсорбируемые на твердый носитель, как катализатор. Существенно уменьшаются риски по сравнению с используемыми процессами сернокислотного и фтористоводородного алкилирования.

Также важное преимущество технологии – очень низкий уровень отходов производства и отсутствие кислоторастворимых побочных нефтепродуктов.

Ряд зарубежных фирм пытаются произвести процесс алкилирования на гетерогенных катализаторах. Фирмой CLG (США) совместно Akzo Nobel (Голландия) разработан процесс Alky-Clean, в результате которого получают бензин-алкилат, высокооктановый >96 по исследовательскому методу (ИМ) бессернистый, без ароматики. В процессе вместо традиционных жидких кислотных катализаторов используется твердокислотный цеолитовый катализатор с использованием платины и окиси алюминия.

Известна и внедрена на ряде установок технология алкилирования FBA (Fixed bed alkylation) фирмы Haldor Topsøe A/S (Дания) в фиксированном слое твердого пористого носителя – поглотителя, на поверхности которого адсорбирован сверхкислый жидкий катализатор. В качестве катализатора используется фтористое соединение сульфокислоты. В зависимости от состава сырья, октановое число алкилата находится в пределах 93–98 по ИМ.

Фирмой INL (США) разработан процесс SCA-SCFR. Это твердокислотное алкилирование в неподвижном слое катализатора с его регенерацией путем десорбции отложений тяжелых углеводородов с использованием в качестве десорбента специальной жидкости в сверхкритическом состоянии.

Процесс проводится по схеме с двумя реакторами с неподвижным слоем катализатора. Используется специальный катализатор на базе цеолита USY, разработанный совместно с фирмой Marathon Ashland Petroleum.

В процессе Alkylene фирмы UOP (США) алкилирование осуществляется в движущемся потоке твердого циркулирующего катализатора с коротким временем контакта реагентов. Олефиновое сырье освобождается от диолефинов, серы, O_2 , N_2 , смешивается с рецикловым изобутаном и впрыскивается в нижнюю часть лифт-реактора, куда одновременно поступает поток восстановленных катализаторных частиц сферической формы. Степень превращения олефинов – 95% и выше. Октановое число алкилата 95 ед. по ИМ. Процесс, как правило, комбинируется с процессом для изомеризации бутана в изобутан.

Фирмой Lurgi (ФРГ) предложено осуществлять производство высокооктановых компонентов бензина путем алкилирования изобутана легкими олефинами в потоке циркулирующей суспензии твердокислотного катализатора (процесс: Eurofuel). Ввиду отсутствия необходимости в серной кислоте или фтористом водороде, технология является безопасной, более экологичной, не создает проблем коррозии оборудования.

Процесс Ionikylation (University of Petroleum, КНР) – это алкилирование изобутана легкими олефинами в реакторе с гомогенным катализаторным комплексом на базе ионной жидкости и хлоридов металлов.

5. Моторные топлива

5.1 Автомобильные топлива

На большинстве легковых и грузовых автомобилей, а также на некоторых самолетах установлены поршневые двигатели внутреннего сгорания с принудительным зажиганием. По роду топлива эти двигатели разделяют на двигатели жидкого топлива и газовые, по способу заполнения цилиндра свежим зарядом – на четырёхтактные и двухтактные. Кроме того двигатели также делятся по способу приготовления топливной смеси на двигатели с предварительным смешением топлива с воздухом, или двигатели непосредственного впрыска, где горючая смесь образуется только внутри самого цилиндра. С учетом всех этих параметров выбирается тот или иной тип топлива.

Основным видом топлива на сегодняшний день для двигателей с принудительным зажиганием является бензин, реже газ или керосин. Важнейшее эксплуатационное требование к этим видам моторных топлив – обеспечение нормального бездетонационного сгорания в двигателях, для которых эти топлива предназначены.

Детонацией называется особый ненормальный характер сгорания топлива в двигателе. При детонации только часть рабочей смеси после воспламенения от искры сгорает нормально с обычной скоростью. Последняя порция топливного заряда (до 15–20%), находящаяся перед фронтом пламени, мгновенно самовоспламеняется, в результате скорость распространения пламени возрастает до 1500–2500 м/с, а давление нарастает не плавно, а резкими скачками. Этот резкий перепад давления создает ударную

детонационную волну. Детонация сильно ухудшает работу двигателя, уменьшает его ресурс, способствуя прогоранию деталей.

В наибольшей степени детонация зависит от химического состава используемого топлива, кроме того способствуют детонации увеличение степени сжатия и повышение давления наддува, так как в обоих этих случаях растут температуры и давления. Чем выше степень сжатия, тем больше термический коэффициент полезного действия двигателей, в которых сгорание происходит при постоянном объёме.

Значительное влияние на детонацию имеет состав воздушно-топливной смеси, который характеризуется коэффициентом избытка воздуха:

$$\alpha = \frac{L}{L_0}$$

где L – действительное количество воздуха, поступающего в двигатель (в кг); L_0 – теоретически необходимое количество воздуха для полного сгорания 1 кг топлива (в кг). Для предельных углеводородов и бензина $L_0=15$ кг, а для ароматических $L_0=13.5$ кг.

При обогащении смеси топливом ($\alpha < 1$), как и при сильном обеднении ($\alpha > 1$) детонация снижается. Наибольшая склонность к детонации проявляется при $\alpha=0.95-1.05$, на смесях, близких к теоретическому соотношению топлива и воздуха. На практике богатыми смесями смеси при $\alpha=0.6-0.8$ и бедными при $\alpha=0.9-1.1$.

Оценка детонационной стойкости (ДС) или антидетонационных свойств углеводородов и топлив проводится на стационарных одноцилиндровых двигателях. В основе всех методов оценки ДС лежит принцип сравнения испытуемого топлива со смесями эталонных топлив. В качестве основного эталонного топлива выбран *2,2,4-триметилпентан* или *эталонный изооктан*, а за меру детонационной стойкости октановое число.

Октановым числом (ОЧ) называется условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная процентному (по объёму) содержанию изооктана (2,2,4-триметилпентана) в его смеси с нормальным

гептаном, эквивалентной по ДС испытываемому топливу при стандартных условиях испытания. ОЧ самого изооктана принято равным 100, а нормального гептана – 0. Следовательно, если испытываемый бензин оказался эквивалентным в стандартных условиях испытания смеси, состоящей, например, из 70% изооктана и 30% гептана, то его ОЧ равно 70.

Октановое число – нормируемый показатель ДС автомобильных бензинов, тракторных керосинов и лигроинов, а также авиационных бензинов при работе на бедных смесях и без применения наддува.

Имеется несколько методов определения ОЧ, отличающихся друг от друга режимом испытания. Обычно оценка топлив ведется по «моторному» и «исследовательскому» методам. ОЧ бензинов, определенные по «исследовательскому» методу, всегда на несколько единиц выше. Поэтому, когда приводятся данные по октановым числам, всегда надо оговаривать метод их определения.

В зависимости от ОЧ по ГОСТу предусмотрен выпуск пяти марок автобензинов: А-72, А-76, АИ-92 и АИ-95. Для первых двух марок цифры указывают октановые числа, определяемые по моторному методу, для последних – по исследовательскому.

Исследовательское октановое число (ОЧИ) – определяется на одноцилиндровой установке с переменной степенью сжатия при частоте вращения коленчатого вала 600 об./мин., температуре всасываемого воздуха 52°С и угле опережения зажигания 13°. Оно показывает, как ведет себя бензин в режимах малых и средних нагрузок.

Моторное октановое число (ОЧМ) – определяется также на одноцилиндровой установке, при частоте вращения коленчатого вала 900 об./мин., температуре всасываемой смеси 149°С и переменном угле опережения зажигания. ОЧМ имеет более низкие значения, чем ОЧИ. ОЧМ характеризует поведение бензина на режимах больших нагрузок.

Для оценки ДС авиационных бензинов при работе двигателя на богатых смесях и с применением наддува, нормируемым показателем является сортность топлива.

Сортность топлива на богатой смеси – это характеристика, показывающая величину мощности двигателя (в процентах) при работе на испытуемом топливе по сравнению с мощностью, полученной на эталонном изооктане, сортность которого принимается за 100. Например, если бензин оценивается сортностью 115, это означает, что при работе на испытательной установке в условиях наддува и на богатой смеси этот бензин обеспечил максимальную мощность, на 15% более высокую, чем при работе на чистом изооктане.

Одним из путей повышения ДС топлив для двигателей с зажиганием от искры является применение антидетонаторов.

Антидетонаторы – это вещества, которые добавляют к бензинам в количестве не более 0.5% с целью значительного улучшения антидетонационных свойств. Достаточно эффективным антидетонатором являлся тетраэтилсвинец (ТЭС) – $Pb(C_2H_5)_4$, который в настоящее время не применяется в большинстве стран. В 1986 году производство и применение тетраэтилсвинца было полностью запрещено в США. В Европе тетраэтилсвинец попал под запрет в 2000 году (хотя некоторые страны отказались от него и ранее), в России — в 2003 году. В настоящее время тетраэтилсвинец все еще используется в Йемене, Палестине, Афганистане и Северной Корее из-за относительной дешевизны и простоты производства.

При высоких температурах в камере сгорания тетраэтилсвинец разлагается с образованием алкильных радикалов и свинца, который далее окисляется с образованием диоксида свинца. Последний вступает в реакцию с гидроперекисями, разрушая их с образованием малоактивных продуктов окисления и оксида свинца.

Оксид свинца окисляется с образованием активного диоксида свинца, который вновь вступает в реакцию с гидроперекисями, прерывая радикальный процесс окисления и тем самым, предотвращая детонацию.

Для удаления свинцового нагара к ТЭС добавляют, так называемые, выносители свинца – различные галогеналкилы.

При термическом разложении последние выделяют галогеноводород или галоген. Они образуют со свинцом и окисью свинца соли, которые при высоких температурах двигателя находятся в газообразном состоянии.

Эти соли вместе с выхлопными газами благодаря своей летучести выводятся из цилиндра двигателя. В качестве выносителей применяются дибромэтан, бромистый этил, α -монохлорнафталин, дибромпропан.

В качестве альтернативы ТЭС для повышения детонационной стойкости автомобильных бензинов допущены и используются органические соединения марганца (метилциклопентадиенилтрикарбонил марганца), железа (ферроцен), ароматические амины (N-метиланилин, ксилидины).

Метилциклопентадиенилтрикарбонилмарганца (МЦТМ) – маловязкая жидкость светло-янтарного цвета, хорошо растворяется в углеводородах и органических растворителях и не растворим в воде. Токсичность его значительно меньше, чем у ТЭС. Антидетонационный эффект от добавления МЦТМ выше, чем от добавления ТЭС. К недостаткам его относятся высокая стоимость и способность отлагать нагар на свечах.

Железосодержащие антидетонаторы ферроценового ряда (ферроцен, его алкил- и другие производные) получили допуск на производство и применение в составе бензинов всех марок при содержании железа не более 37 мг/л.

Широкое распространение при производстве высокооктановых бензинов получил метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), который имеет октановые числа 115–135 по исследовательскому методу и 98–100 по моторному.

ДС индивидуальных углеводородов зависит от их химического состава. Алканы нормального строения. Только метан, этан, пропан и бутаны имеют высокие октановые числа (порядка 100). Начиная с пентана, углеводороды

этого ряда характеризуются очень низкой ДС как на бедных, так и на богатых смесях. Существует почти линейная зависимость ДС от молекулярной массы. Чем выше молекулярная масса, тем ниже ДС.

Алканы разветвлённого строения (изоалканы). Разветвление молекул предельного ряда резко повышает их ДС.

Алкены (моноолефины). Появление двойной связи в молекуле углеводородов нормального строения вызывает значительное повышение ДС по сравнению с соответствующими предельными углеводородами. На величину ОЧ оказывает влияние также местоположение двойной связи. Чем она ближе к центру молекулы, тем октановые числа выше. Разветвление молекул ведёт к увеличению ОЧ, но в меньшей степени, чем это отмечалось для алканов.

Нафтеновые углеводороды. Первые представители рядов циклопентана и циклогексана обладают хорошей ДС; особенно это относится к циклопентану.

Ароматические углеводороды. Почти все простейшие ароматические углеводороды ряда бензола при работе на бедных и, особенно, на богатых смесях обладают большой стойкостью против детонации. Октановые числа их близки к 100 или даже выше, а сортность >200.

Ароматические углеводороды и ароматизированные бензины наряду с алканами разветвленного строения, — в настоящее время лучшие компоненты высокосортных бензинов. Ограничивается содержание бензола (не более 1%), что связано с его токсичностью.

Химическая стабильность бензинов. Этот показатель характеризует способность бензина сохранять свои свойства и состав при длительном хранении, перекачках, транспортировании. Снижается при присутствии олефинов и диолефинов.

5.2 Альтернативные моторные топлива

Непрерывный рост потребности в жидких моторных топливах и ограниченность ресурсов нефти обуславливают необходимость поисков новых видов топлив, получаемых из ненефтяного сырья. Одним из перспективных

направлений является получение моторных топлив из таких альтернативных источников сырья, как уголь, сланец, тяжёлые нефти и природные битумы, торф, биомасса и природный газ. С помощью той или иной технологии они могут быть переработаны в синтетические моторные топлива типа бензина, керосина, дизельного топлива или в кислородсодержащие углеводороды — спирты, эфиры, кетоны, альдегиды, которые могут стать заменителем нефтяного топлива или служить в качестве добавок, улучшающих основные эксплуатационные свойства топлив, например, антидетонационные. В последние годы во многих странах мира наметилась тенденция к возрастающему использованию кислородсодержащих соединений в товарных высокооктановых автобензинах. Среди них достаточно широкое применение находят метиловый (МС), этиловый (ЭС) и третбутиловый (ТБС) спирты и, особенно, метилтретбутиловый эфир (МТБЭ), обладающие высокими октановыми числами, низкими температурами кипения, что позволяет повысить октановое число головных фракций. Из спиртов наиболее широкими сырьевыми ресурсами обладает метанол. Безводный метанол хорошо смешивается с бензином в любых соотношениях, однако малейшее попадание воды вызывает расслаивание смеси. У метанола ниже теплота сгорания, чем у бензина, он более токсичен. Ведутся также исследования по непрямому использованию метанола в качестве моторных топлив. Так, разработаны процессы получения бензина из метанола на цеолитах.

Среди кислородсодержащих высокооктановых компонентов наиболее перспективными и ныне широко применяемыми оксигенатами в составе автобензинов являются эфиры. Обладая высокими антидетонационными свойствами, они хорошо смешиваются с бензинами, практически не вызывают коррозии и не требуют переделок в системах питания автомобилей. Они имеют меньшую плотность, соизмеримую с углеводородами теплоту испарения, преимущественно повышают ДС головных фракций автобензинов. Среди эфиров по ресурсам производства наиболее перспективным является метилтретбутиловый эфир (МТБЭ). На основании положительных

государственных испытаний в России разрешено производство и применение автобензинов с содержанием МТБЭ до 11% масс.

5.3 Дизельные топлива

В настоящее время на автомобильном, железнодорожном, морском транспорте, на электростанциях, в сельском хозяйстве (тракторы), в военном деле большое распространение получили двигатели Дизеля – дизельные двигатели.

Они являются разновидностью двигателей внутреннего сгорания. В дизельных двигателях в камере сгорания впрыскиваемое жидкое топливо самовоспламеняется вследствие достаточно высокой температуры в конце предшествующего цикла сжатия. Дизельные двигатели отличаются высоким моторесурсом. Дизельные топлива подразделяются в зависимости от скорости, развиваемой двигателем.

К числу основных свойств, определяющих качество сгорания дизельных топлив, относятся: температура самовоспламенения и индукционный период самовоспламенения; фракционный состав; вязкость, температуры застывания и помутнения; коррозионная активность; пожароопасность; фильтруемость.

Температура самовоспламенения. Для воспламенения топлива без искусственного зажигания необходимо, чтобы температура, при которой самовоспламеняется распыленное топливо, была ниже температуры, развиваемой при сжатии воздуха, в цилиндре двигателя, т.е. ниже 500–550°C.

Температура самовоспламенения топлива зависит от его состава и особенно от сгорания входящих в него углеводородов. Топлива, имеющие слишком высокую температуру самовоспламенения, не пригодны для дизельных двигателей. Чем более ароматизировано топливо, чем меньше боковых парафиновых цепей содержат ароматические углеводороды и чем короче эти цепи, тем выше температура его самовоспламенения. Поэтому на топливах, содержащих большое количество указанных углеводородов, трудно

или даже невозможно запустить двигатель. Температура самовоспламенения понижается при увеличении концентрации кислорода в воздухе и повышении давления в цилиндре двигателя. В дизельных двигателях давление воздуха при сжатии достигает 35 атм. Но даже в этих условиях высокоароматизированные топлива могут не воспламеняться.

Индукционный период самовоспламенения. При впрыскивании топлива в камеру сгорания, содержащую сжатый горячий воздух, с момента подачи до его самовоспламенения проходит определенное время. Это время неодинаково для различных топлив. Некоторые топлива воспламеняются немедленно после начала впрыска, другие – через некоторое время. В первом случае по мере поступления в камеру сгорания топливо сразу воспламеняется и сгорает с постоянной скоростью, обуславливая этим равномерное нарастание давления над поршнем. Во втором случае вся масса поступившего в цилиндр топлива воспламеняется одновременно, вызывая этим мгновенное резкое повышение давления.

Индукционный период самовоспламенения зависит от химического состава топлив. Топлива, состоящие из парафиновых, а также из нафтеновых и ароматических углеводородов с длинными парафиновыми цепями, имеют наименьший индукционный период.

Парафинистые топлива сгорают плавно, и при этом не наблюдается больших скоростей взрывной волны. Наоборот, ароматические топлива самовоспламеняются после длительного индукционного периода и сгорают мгновенно с образованием большого количества газов, вызывающих скачкообразные ударные нагрузки на поршень и разрушения деталей двигателя.

Антидетонационные свойства дизельных топлив можно оценивать по их химическому составу. Кроме того, оценку можно производить путём сравнения сгорания данного топлива и эталонных смесей, составленных из индивидуальных углеводородов.

Эталонными топливами в этом случае могут быть углеводороды парафинового и ароматического рядов. Такими первичными эталонами служат

цетан и α -метилнафталин. Сравнивая свойства данного топлива с поведением в двигателе смеси цетана и α -метилнафталена, можно дать характеристику сгорания испытуемого топлива. В связи с тем, что для дизелей наилучшим является парафинистое топливо, показателем качества служит цетановое число (ЦЧ), то есть процентное содержание цетана в смеси его с α -метилнафталином, равноценной по самовоспламеняемости испытуемому топливу. ЦЧ топлив определяют на одноцилиндровом двигателе, оборудованном специальным приспособлением для испытания дизельных топлив. Наименьшие ЦЧ (наихудшие показатели) имеют соляровые фракции из тяжёлых нафтеных смолистых нефтей, наибольшие – фракции из парафинистых нефтей.

Так как процесс сгорания дизельных топлив зависит от их химического состава и парафинистые топлива обладают лучшими свойствами, то на основании содержания парафиновых углеводородов можно оценивать качество дизельных топлив. Степень парафинистости нефтяных фракций достаточно хорошо определяется такими показателями, как плотность и анилиновая точка; поэтому для оценки качества дизельных топлив пользуются так называемым *дизельным индексом (ДИ)*, который вычисляют по следующей эмпирической формуле:

$$\text{ДИ} = t_{\text{ан.}} \cdot \rho / 100,$$

где $t_{\text{ан.}}$ – анилиновая точка топлива °F (Фаренгейта).

$$1^\circ\text{F} = 9.5^\circ\text{C} + 32$$

ρ – плотность топлива.

ДИ для различных топлив равен от 9 до 65. Величины цетанового числа и дизельного индекса важны в основном для характеристики топлива, применяемого в быстроходных дизельных двигателях. Многие тихоходные двигатели хорошо работают на топливах с цетановым числом 40 и даже ниже.

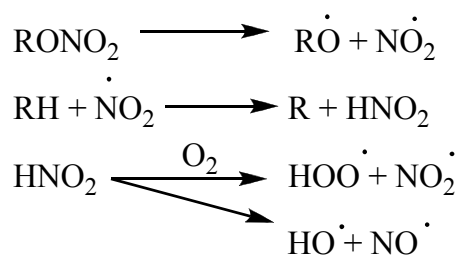
Процесс сгорания дизельных топлив можно изменить и значительно улучшить путем добавления к ним специальных синтетических веществ. К числу этих веществ относятся органические перекиси (перекиси тетралина и

ацетила), нитропродукты (циклогексилнитрат, нитропарафины), хлор и хлорпроизводные углеводородов, альдегиды, кетоны и др. Например, добавка к дизельному топливу 1% перекиси ацетила повышает цетановое число с 42 до 78, а добавка 1,5% перекиси тетралина – с 42 до 60.

В ГОСТах многих стран мира цетановые числа дизельных топлив нормируются в пределах 40–50. При необходимости повышения ЦЧ товарных дизельных топлив на практике применяют такие специальные присадки, улучшающие воспламеняемость топлив, как алкилнитраты (изопропил-, амил- или циклогексилнитраты и их смеси).

Их добавляют к топливу не более 1% масс., преимущественно к зимним и арктическим сортам, а также топливам низкоцетановым, получаемым, например, на базе газойлей каталитического крекинга. Кроме повышения ЦЧ (на 10 – 12 единиц), присадка позволяет улучшить пусковые характеристики при низкой температуре и уменьшить нагарообразование.

Механизм действия цетаноповышающих присадок заключается не в подавлении предпламенных реакций, как в случае антидетонаторов, а наоборот, в их ускорении и способствовании разветвлению окислительных цепей и образованию новых реакционных центров вследствие замены первичной реакции разложения углеводорода топлива более выгодной в энергетическом отношении реакцией разложения присадки:



Радикалы HOO· содействуют накоплению пероксидов, HO· способствуют развитию цепей окисления, а NO₂ и NO принимают участие в возникновении дополнительных центров высокотемпературного воспламенения.

Низкотемпературные свойства. В отличие от бензинов в состав дизельных топлив входят высокомолекулярные парафиновые углеводороды

нормального строения, имеющие довольно высокие температуры плавления. При понижении температуры эти углеводороды выпадают из топлива в виде кристаллов различной формы и топливо мутнеет. Принято считать, что температура помутнения характеризует нижний температурный предел возможного применения дизельных топлив. При дальнейшем охлаждении помутневшего топлива кристаллы парафинов срашиваются между собой, образуют пространственную решетку и топливо теряет текучесть. *Температура застывания* – величина условная и используется для ориентировочного определения возможных условий применения топлива. Этот показатель принят для маркировки дизельных топлив на следующие три марки: летнее ($t_{\text{заст.}}$ менее -10°C), зимнее ($t_{\text{заст.}}$ менее $-35-45^{\circ}\text{C}$) и арктическое ($t_{\text{заст.}}$ менее -55°C). Применимы для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив следующие три способа:

- 1) адсорбционная (цеолитная) или карбамидная депарафинизация;
- 2) облегчение фракционного состава путем снижения температуры конца кипения топлива;
- 3) добавление к топливам депрессорных присадок, которые эффективно снижают их температуру застывания.

В качестве депрессоров промышленное применение получили сополимеры этилена с винилацетатом. Поскольку они практически не влияют на температуру помутнения топлив, большинство исследователей считает, что депрессор, адсорбируясь на поверхности образующихся кристаллов парафинов, препятствует их агрегации с формированием объёмного каркаса.

Коррозионная активность характеризует способность топлива вызывать коррозию деталей двигателя, топливной аппаратуры, топливопроводов, резервуаров и т. д. Она зависит, как и у бензинов, от содержания в топливе коррозионно-агрессивных кислородных и сероорганических соединений: нафтеновых кислот, серы, сероводорода и меркаптанов. Коррозионная активность дизельных топлив оценивается содержанием: общей серы (менее 0.2 и 0.4–0.5 % масс. для I и II вида соответственно), меркаптановой серы (менее

0.01 % мас), сероводорода (отсутствие), водорастворимых кислот и щелочей (отсутствие), а также кислотностью (менее 5 мг/л ОН/460 мл) и испытанием на медной пластинке (выдерживает). Для борьбы с коррозионными износами деталей дизеля выпускают малосернистые топлива и добавляют к ним различные присадки (антикоррозионные, защитные, противоизносные и др.).

6. Нефтяные масла

При работе частей механизмов между ними возникает трение. При этом происходит износ поверхности движущихся частей двигателей, станков, машин, и увеличиваются энергетические затраты на преодоление сухого трения. Чтобы предотвратить это применяются смазочные масла. При наличии масляной смазки сухое трение металлических поверхностей заменяется трением слоёв вязкой жидкости между собой. Сила сцепления между молекулами масла и материала смазываемой поверхности превышает силу взаимного сцепления молекул масла, вследствие чего на поверхности металла образуется прочный слой смазывающего материала. Наличие такого слоя исключает возможность сухого трения, а так как коэффициент трения между слоями жидкой смазки в несколько десятков раз ниже коэффициента сухого трения, то энергетические затраты на преодоление сил трения при использовании смазки значительно снижаются.

По химическому составу нефтяные масла представляют собой смесь углеводородов молекулярной массой 300–750, содержащих в составе молекул 20–60 атомов углерода.

Базовые масла состоят из групп изопарафиновых, нафтено-парафиновых, нафтено-ароматических и ароматических углеводородов различной степени цикличности, а также гетероорганических соединений, содержащих кислород, серу и азот. Именно элементарноорганические соединения (в основном кислородсодержащие) являются основой смол, содержащихся в базовых маслах.

По назначению масла делятся на смазочные и специальные. Различают следующие группы смазочных масел:

- Моторные масла (для поршневых и реактивных двигателей).
- Индустриальные масла (для смазывания различного промышленного оборудования).
- Трансмиссионные и гидравлические масла.
- Энергетические масла. (а) турбинные масла, предназначенные для смазывания и охлаждения турбин; б) компрессорные масла, служащие для смазки и в качестве уплотнительной среды для герметизации камеры сжатия; в) электроизоляционные масла, обеспечивающие изоляцию токонесущих частей электрооборудования, служат теплоотводящей средой).

Пластичные смазки применяют для смазки узлов трения в случаях, когда невозможно использовать масла из-за отсутствия герметизации или сложности пополнения смазываемого узла смазочным материалом. Смазки также используют для защиты металлических поверхностей от атмосферной коррозии, для уплотнения подвижных и неподвижных соединений. Основой служат нефтяные масла, хлор-, фтор- или кремнийорганические соединения, сложные эфиры или смеси этих соединений. Для улучшения вязкостных и адгезионных свойств, термоокислительной стабильности в смазки добавляют различные присадки.

Вязкость смазочных масел. Вязкость является важнейшей эксплуатационной характеристикой масел. Она непосредственно связана с температурой кипения данной масляной фракции, её средней молекулярной массой, с групповым химическим составом и строением углеводородов. В масляных фракциях, полученных перегонкой из одной нефти, вязкость увеличивается с повышением температур начала и конца кипения фракции; одновременно возрастают плотность и молекулярная масса. Вязкость масляных фракций различных нефтей, выкипающих в одних и тех же пределах, или даже соответствующих фракций, полученных из одной нефти, но подвергавшихся

очистке различными методами, может оказаться неодинаковой. При удалении парафиновых углеводородов из масла вязкость его, соответственно, повышается.

Различие в строении нормальных и изопарафиновых углеводородов сравнительно мало сказывается на величине вязкости. При разветвлении цепи вязкость парафиновых углеводородов несколько повышается при умеренных температурах (38–50°C) и снижается при более высокой температуре (100°C).

Вязкость циклических углеводородов (нафтеновых, ароматических) значительно выше, чем парафиновых. Поэтому основное влияние на абсолютное значение вязкости оказывают циклические углеводороды и их алкилпроизводные. Вязкость нафтеновых и ароматических углеводородов одинаковой структуры различна.

Важнейший качественный показатель нефтяных масел – их химическая стабильность по отношению к кислороду воздуха. В рабочих условиях масло находится под воздействием ряда факторов, резко ускоряющих процессы окисления, а именно: повышенной температуры, каталитического влияния различных металлов, контакта с воздухом, автокаталитического воздействия продуктов окисления.

Даже лучшие нефтяные масла после тщательной комбинированной очистки не обладают достаточной химической и термической стабильностью в условиях работы двигателей. Поэтому большое значение придаётся различным присадкам, способным улучшать многие качественные показатели и эксплуатационные свойства масел.

Смазывающая способность масла. Этим термином определяется способность масла создавать на металлической поверхности весьма прочный, но очень тонкий смазочный слой. Толщина этого слоя всего лишь 0.1–1.1 мкм, т.е. не превышает 50–500 молекулярных слоёв.

Низкотемпературные свойства масел. Ко многим сортам смазочных масел предъявляются жёсткие требования по их прокачиваемости при низких температурах. Масла для холодильных машин, приборные, моторные и

некоторые другие должны по условиям эксплуатации не терять подвижности при температурах от -30 до -60°C . С целью улучшения низкотемпературных свойств нефтяных и синтетических масел к ним добавляются специальные присадки, понижающие температуру застывания (депрессоры).

7. Синтетические смазочные масла

В связи с непрерывным ростом форсирования работы двигателей и повышением их теплонапряжённости нефтяные смазочные масла по некоторым своим показателям не удовлетворяют высоким требованиям современной техники. Эта проблема решается производством синтетических смазочных масел. Основными преимуществами синтетических масел перед нефтяными являются высокая термоокислительная стабильность, улучшенная смазывающая способность, меньшая испаряемость при работе в двигателях, более пологая вязкостно-температурная кривая, низкая температура застывания.

Созданные после второй мировой войны синтетические смазочные масла получили наименование «масла первого поколения». Их основу составили диэфиры алифатических спиртов и дикарбоновых кислот. Для их получения исследовано большое число двухосновных кислот, но наиболее пригодными оказались кислоты с 4–10 атомами углерода: янтарная, азелаиновая, себациновая, адипиновая, а также смесь синтетических жирных кислот. Масла первого поколения работают при температуре до 175°C .

Работы над маслами второго поколения были начаты в конце 50-х годов в связи с увеличением скоростей полётов в реактивной авиации. В таких условиях диэфирные масла уже не могли удовлетворить ужесточившихся требований.

Поэтому в основу масел второго поколения были положены «неопентиловые эфиры» – продукты этерификации пентаэритрола, дипентаэритрола или триметилпропана монокарбоновыми жирными кислотами $\text{C}_5\text{--}\text{C}_{12}$. Такие эфиры обладают хорошими вязкостно-

температурными свойствами, имеют хорошую термоокислительную стабильность при 200°C, малую испаряемость и слабую коррозионную агрессивность.

Синтетические смазочные масла третьего поколения работоспособны при 250–260°C.

Испытаны почти все классы органических соединений, но лишь три из них перспективны для этого направления использования: углеводороды (диалкилароматические, поли- α -олефины, полиизобутилены), органические полигликолевые эфиры, гетероорганические соединения (галогензамещённые углеводороды, сложные эфиры фосфорной кислоты, силиконы).

Глоссарий. Термины и определения применяемые в литературе по нефтедобычи и нефтепереработке

Базовый химический реагент – химический реагент с известными свойствами и стоимостью, используемый на объектах и применяемый для сравнения с испытываемыми химическими реагентами.

Бактерицид – химический реагент, применяемый для подавления роста и развития сульфатвосстанавливающих и других бактерий.

Входной контроль химического реагента – комплекс мероприятий, включающий комиссионную приемку химического реагента, экспертизу представленной документации, проверку условий транспортировки, отбор проб, проведение испытаний качества химического реагента, проверку условий хранения и использования, выдачу соответствующего заключения о пригодности химического реагента.

Выходной контроль химического реагента – контроль качества готового к отпуску потребителям химического реагента со склада поставщика.

Вязкость – свойство газов и жидкостей оказывать сопротивление необратимому перемещению одной их части относительно другой при сдвиге, растяжении и других видах деформации.

Динамическая (абсолютная) вязкость μ – сила, действующая на единичную площадь плоской поверхности, которая перемещается с единичной скоростью относительно другой плоской поверхности, находящейся от первой на единичном расстоянии.

Депрессор (депрессорная присадка) – реагент, в присутствии которого снижается вязкость и/или температура застывания нефти и нефтепродуктов.

Дезэмульгатор – химический реагент, способствующий разрушению водонефтяных эмульсий.

Ингибитор (диспергатор) АСПО – химический реагент, способствующий предотвращению образования асфальтеносмолопарафинистых отложений нефти.

Ингибитор/растворитель гидратообразований – реагент, который при введении в среду предотвращает образование/растворяет гидратообразования на поверхностях технологического оборудования.

Ингибитор коррозии – химический реагент, который при введении в коррозионную среду (в незначительном количестве) снижает скорость коррозии металла.

Ингибитор солеотложений – химический реагент, способствующий предотвращению отложений минеральных солей в трубопроводах и нефтепромысловом оборудовании.

Испытания химического реагента – техническая операция, заключающаяся в установлении одной или нескольких характеристик химического реагента, в соответствии с установленной процедурой.

Кислотные составы – реагенты, применяемые для проведения кислотных обработок с целью удаления сформированных отложений и стимуляции добывающих и нагнетательных скважин в терригенных и карбонатных коллекторах.

Комплексный ингибитор солеотложений и коррозии – химический реагент комплексного действия, обладающий свойствами ингибитора солеотложений и ингибитора коррозии.

Кинематическая вязкость ν – отношение динамической вязкости μ к плотности жидкости ρ и своим происхождением обязана классическим методам измерения вязкости, таким как измерение времени вытекания заданного объема через калиброванное отверстие под действием силы тяжести.

Нейтрализаторы сероводорода – реагенты, предназначенные для нейтрализации сероводорода и легких меркаптанов в нефти.

Пеногаситель – реагент, предназначенный для снижения и предотвращения образования пены в процессах добычи, подготовки и транспорта нефти.

Поглотитель кислорода – реагент, предназначенный для снижения содержания и удаления растворенного в воде кислорода.

Противотурбулентная присадка – химический реагент, способствующий снижению гидродинамического сопротивления углеводородной жидкости и увеличению пропускной способности трубопроводов.

Растворитель/диспергатор АСПО – химический реагент, способствующий растворению/диспергированию асфальтено-смоло-парафинистых отложений (АСПО) нефти.

Слеживаемость соли – свойство соли образовывать фазовые контакты сцепления между зернами при определенных внешних условиях.

Соли глушения – химические реагенты, чьи водные растворы применяют для технологических операций, связанных с глушением – технологическим процессом, в результате которого создается противодействие на пласт и прекращается добыча пластового флюида.

Химический реагент – вещество или смесь веществ, добавляемые в водонефтегазовые смеси для воздействия на процессы, связанные с добычей, сбором, подготовкой и транспортом углеводородного сырья и воды.

Вопросы для обсуждения на семинаре

1. Химический состав нефти?
2. Физические свойства нефти?
3. Три основных гипотезы образования нефти на Земле.
4. Углеводородный состав нефти, его причины.
5. Стадии добычи нефти.
6. Методы повышения нефтеотдачи.
7. Роль ПАВ в нефтедобыче.
8. Применение кислотных и щелочных агентов в нефтедобыче.
9. Суть метода вытеснения.
10. Увеличение нефтеотдачи с использованием тепловых методов.
11. Роль деэмульгаторов в разрушении нефтяных эмульсий.
12. Первичная переработка нефти.
13. Принцип работы ректификационной колонны.
14. Типы термических процессов в нефтепереработке.
15. Зависимость устойчивости углеводородов от температуры.
16. Реакции термической деструкции.
17. Катализаторы, применяющиеся в крекинге.
18. Взаимодействует карбокатионов с углеводородами.
19. Превращение углеводородов в процессах каталитического крекинга.
20. Реакции дегидрирования в каталитическом риформинге.
21. Принцип действия катализаторов в риформинге.
22. Гидрокрекинг. Принцип работы катализаторов в гидрокрекинге.
23. Гидроочистка. Катализаторы гидроочистки.
24. Алкилирование. Катализаторы алкилирования углеводородов.
25. Детонационная стойкость, параметры, от которых она зависит.
26. Антидетонационные присадки моторных топлив.
27. Принципиальное различие между бензином и дизельным топливом.
28. Способы увеличения цетанового числа дизельного топлива.
29. Нефтяные и синтетические смазочные масла.

Литература

1. Meyers Robert A. (ed.) Handbook of petroleum refining processes. 3-rd edition. McGraw-Hill Professional. – 2003. – 847 p
2. Antos George J., Aitani Abdullah M. Catalytic Naphtha Reforming. 2nd ed., rev&expanded. – Marcel Dekker, Inc. – 2004. – 602 p.
3. Магерамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка. Учебник для высших учебных заведений. Баку: Издательство «Баку Университети» . – 2009. – 660 с.
4. Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений : учеб.-метод. пособие / И.Р. Юшков, Г.П. Хижняк, П.Ю. Илюшин. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013. – 177 с.
5. Калинина, Т. А., Химия нефти и газа: учеб. метод. комплекс. – Кемерово: Дальневост. гос. техн. ун-т. 2018. – 200 с.
6. Журавлев, В. А., Котельникова Т. С. Химия и технология органических веществ: учеб. пособие. – Кемерово: Кузбас. гос. техн. ун-т. 2011. – 215 с.
7. Дьячкова Т.П., Орехов В.С., Субочева М.Ю., Воякина Н.В. Химическая технология органических веществ : учеб. пособие. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – 172 с.
8. Геология и геохимия нефти и газа / Под ред. Б. А. Соколова. 3-е изд. М., 2012; Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2012 / Гл. ред. Д. Г. Храмов. М., 2013.
9. ГОСТ Р 51105–97 Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин. Технические условия. – М., 1998. 2.
10. ГОСТ Р 51313–99 Бензины автомобильные. Общие технические требования. – М., 1999.
11. ГОСТ 511-82 Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа (с Изменением N 1) . – М., 1982.